ANALYTICA CHIMICA ACTA

Vol. 6 (1952)

ANALYTICA CHIMICA ACTA

International monthly dealing with every branch of analytical chemistry
Revue mensuelle internationale consacrée à tous les domaines de la chimie analytique
Internationale Monatsschrift für alle Gebiete der analytischen Chemie

Organe Officiel de la Section de Chimie Analytique de l'Union Internationale
de Chimie pure et appliquée

Appointed to publish the official communications
issued by the Section of Analytical Chemistry of the International Union
of Pure and Applied Chemistry

Editor

PAUL-E. WENGER (*Geneva*)

Assistant Editors

F. BURRIEL-MARTÍ, *Madrid*
G. CHARLOT, *Paris*
S. CLAESSON, *Upsala*
C. DUVAL, *Paris*
F. FEIGL, *Rio de Janeiro*
L. V. FLAMACHE, *Bruxelles*
R. FLATT, *Lausanne*
J. GILLIS, *Gand*
T. P. HILDITCH, *Liverpool*
M. JEAN, *Paris*
E. LECLERC, *Liège*
C. J. VAN NIEUWENBURG, *Delft*
A. OKÁČ, *Brno*
H. A. J. PIETERS, *Geleen*
N. STRAFFORD, *Manchester*
A. TISELIUS, *Upsala*
F. WOKES, *London*
J. H. YOE, *Charlottesville*

VOL. 6 1952

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY

AMSTERDAM HOUSTON (Texas)
LONDON NEW YORK

Anal. Chim. Acta, Vol. 6, (1952) p. 1 — 588

REPRINTED IN THE NETHERLANDS BY
KRIPS REPRINT COMPANY

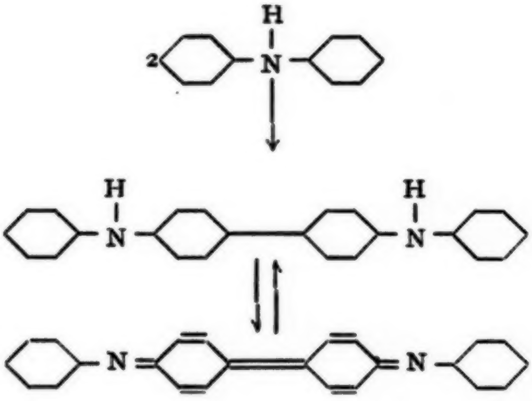
THE OXIDATION OF THE TOLYL-ANTHRANILIC ACIDS

by

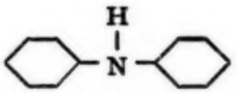
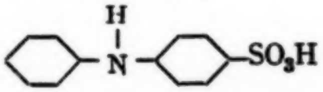
M. LEDERER AND F. L. WARD

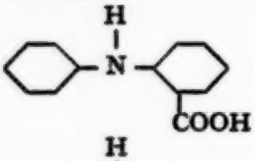
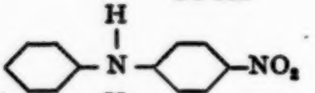
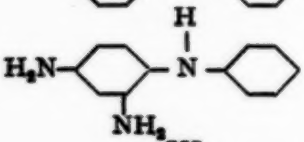
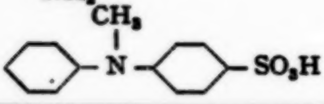
Newcastle Technical College, Newcastle, N.S.W. (Australia)

Diphenylamine was first employed as a redox indicator by J. KNOP[1] and it was later shown by I. M. KOLTHOFF AND L. A. SARVER[2] that the oxidation proceeds by two steps — diphenyl-benzidine being formed first, this then being oxidised to diphenyl-benzidine blue as follows:



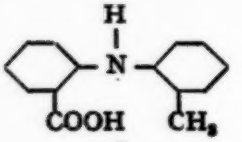
Various substituted diphenylamines have since been employed as redox indicators, and of some of these, the redox potential was also recorded as shown by the following Table

Compound	$E°$ (v)
	0.75[2]
	0.83[3] to 0.84

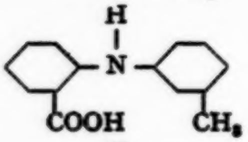
Compound	E_0 (v)
	1.08[4]
	1.03[5]
	0.75[5]
	0.51[6] to 0.59

Although many more diphenylamine derivatives were tested for suitability as redox indicators, so far no complete series has been examined to show the effect of one substituent in various positions. Further the diphenylamine series is of current biochemical interest since a diphenylamine has been reported to be a natural degradation product of atebrin, whilst phenothiazines, which are closely related, are now finding application in chemotherapeutics.

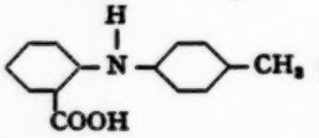
In this paper the oxidation reactions of the three tolyl-anthranilic acids are described.



ortho-Tolyl anthranilic acid



meta-Tolyl anthranilic acid



para-Tolyl anthranilic acid

The acids were prepared in the same manner as phenyl-anthranilic acid, *viz.*, by the condensation of *o*-chlor-benzoic acid with an excess of the appropriate toluidine, in the presence of copper and sodium carbonate.

The isolated acids were purified and used in $M/100$ solutions of their sodium salts, and potentiometric titrations with ceric sulphate gave the results shown in the experimental section.

References p. 6.

EXPERIMENTAL

The oxidation potentials of the acids were determined, using the following cells

Pt / $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4$	(0.001M)	Quinhydrone (sat.)/Pt.
Tolyl-anthranilic acid	(0.0001M) / H_2SO_4 (1M)/	H_2SO_4 (1M)
(Electrolyte I)		(Electrolyte II)

The quinhydrone solution (Electrolyte II) was prepared by triturating quinhydrone with 1 M sulphuric acid immediately prior to use.

Electrolyte I was prepared by adding to 200 ml of 1 M H_2SO_4, 2 ml of 0.1 M ferrous ammonium sulphate solution and 2 ml of 0.01 M solution of the appropriate tolyl-anthranilic acid as its sodium salt.

The uniformity of the concentration of the sulphuric acid solutions throughout the cell, together with its high concentration in relation to the other constituents, ensured that any diffusion potential would be negligible.

Titrations were carried out at 20° C with 0.1 M ceric sulphate solution, using a micro-burette. The electrolyte was stirred with an electrically driven glass stirrer, this being stopped when actual e.m.f. readings were being taken. E.m.f. readings were made with a potentiometer of Leeds-Northrup Type 7552.

1. *Phenyl-anthranilic acid*

P is the point (see Fig. 1) at which the change $Fe^{+2} \rightleftharpoons Fe^{+3} + e$ is effectively completed, *i.e.*, after the addition of 2.14 ml of the titrant ceric sulphate. At T it is equally apparent that the oxidation of the phenylanthranilic acid to the diphenylamine blue compound is completed. Here 2.60 ml of titrant have been introduced. The mid-point between these stages, *viz.*, the addition of 2.37 ml of ceric sulphate solution — indicated by Q — will represent the stage where the oxidised and the reduced forms of the organic compound are in equivalence. At this point the cell e.m.f. is 0.390 v and the potential of the electrode in the solution under test is (0.390+0.704*)=1.09 v. This figure is in very satisfactory agreement with that reported by SYROKOMSKY AND STIEPIN (see Table I) *viz.*, 1.08 v. It was for comparative purpose that this particular determination was undertaken.

Colour change. The first indication of purple colour appeared at an addition of 2.20 ml of ceric sulphate solution, the previous total addition being 2.15 ml. It is therefore useful to record — from the graph — that the colour-change potential of this compound lies between (0.235 + 0.704) and (0.300 + 0.704), *viz.*, between 0.94 v and 1.00 v.

2. ortho-*Tolyl anthranilic acid*

In this case the reaction $Fe^{+2} \rightleftharpoons Fe^{+3} + e$ was completed after the introduction of 1.88 ml of titrant, whilst the corresponding point for the oxidation

---

* 0.704 v is the potential of the quinhydrone electrode.

References p. 6.

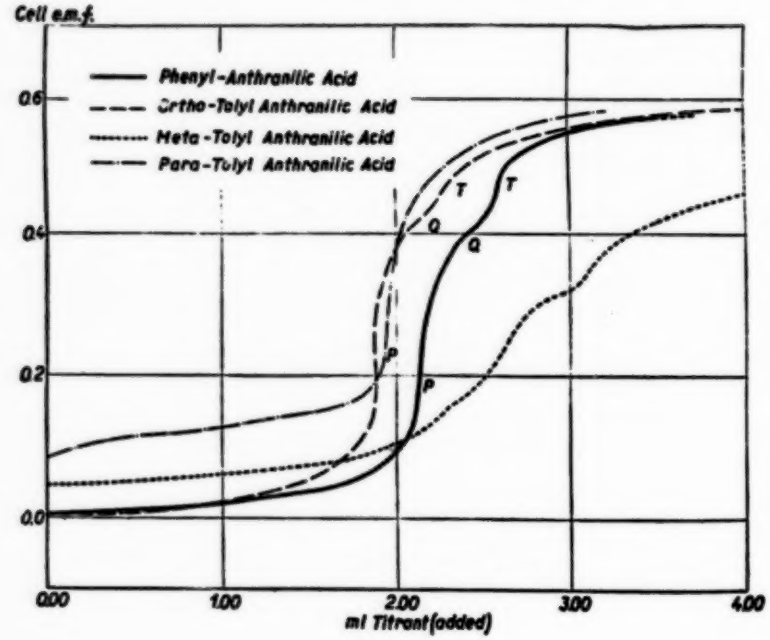


Fig. 1

of the *o*-tolyl anthranilic acid was reached after an addition of 2.28 ml of ceric sulphate. The mid-point of this stage then, was at 2.08 ml addition of oxidant, representing a potential, from the Fig. 1, of (0.408 + 0.704) = 1.11 v. The first appearance of pink colour was after 1.90 ml of titrant had been added, and as the previous addition had brought the total of ceric sulphate added, to 1.80 ml the colour change potential in this case could be placed between the limits (0.103 + 0.704) and (0.302 + 0.704), *viz.*, 0.81 v to 1.01 v. This range is rather wide for classification, but in view of the fact that the observed pink colour was very faint indeed at the 1.90 ml addition, it would appear that the colour changes in the upper range of the potential quoted, *i.e.*, very near 1.01 v.

3. meta-*Tolyl anthranilic acid*

Titrations with *meta*-tolyl anthranilic acid gave an intensely blue oxidation product, which faded very rapidly. The titration curve hence shows no oxidation step for this compound. The only observation which was made was that of the colour change potential.

The colour first appeared when 2.30 ml of titrant had been added, and as the previous total was at 2.25 ml of titrant, it is possible to place the colour-change potential between (0.140 + 0.704) and (0.154 + 0.704) *viz.*, between 0.84 v and 0.86 v. (Fig. 1).

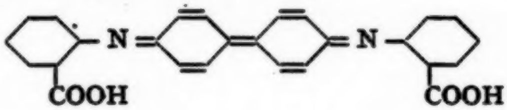
References p. 6.

4. para-*Tolyl anthranilic acid*

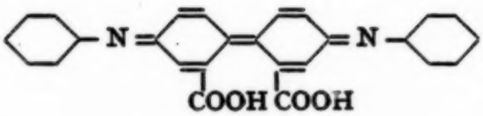
On the addition of titrant no colour change could be observed, suggesting that any oxidation similar to those of the foregoing was not taking place. This view was supported by the shape of the curve upon completion of the oxidation of the ferrous ions. (Fig. 1)

SUMMARY

1. The methyl-group in the *ortho* position results in an increase in the redox potential.
2. The methyl group in the *meta* position results in a decrease in the redox potential besides yielding an instable oxidation product.
3. The methyl group in the *para* position prevents oxidation to the diphenyl benzidine blue derivative, indicating that the oxidation of these compounds results in the formation of compounds of the type.



and not

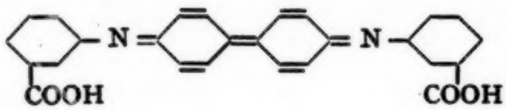


4. Of the three tolyl-anthranilic acids, the ortho acid is the only one suitable as a redox indicator, its oxidation being a reversible reaction, and yielding a relatively stable product. The colour produced is a purple, almost identical with that of oxidised phenyl-anthranilic acid.

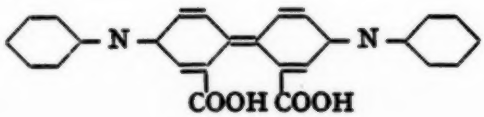
The *meta*-tolyl anthranilic acid produces a blue colour on oxidation but as this fades almost at once, it is quite unsuitable as a redox indicator.

RÉSUMÉ

1. Le groupement méthyle, en position *ortho*, produit une élévation du potentiel rédox.
2. En position *méta*, le groupement méthyle, produit un abaissement du potentiel rédox, il y a en outre formation d'un composé instable.
3. En position *para*, l'oxydation en dérivé bleu (diphénylbenzidine) n'a pas lieu, ce qui prouve la formation de composées du type



et non



References p. 6.

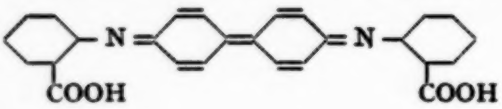
4. De ces 3 acides tolylanthraniliques, seul l'acide ortho peut servir d'indicateur rédox, grâce à la réversibilité de sa réaction d'oxydation et grâce à la stabilité du composé formé. La coloration obtenue est pourpre, presque identique à celle des produits d'oxydation des acides phénylanthraniliques. L'acide *méta*tolylanthranilique donne une coloration bleue, par oxydation, mais en raison de l'instabilité de cette coloration, il n'est pas possible de l'utiliser comme indicateur rédox.

ZUSAMMENFASSUNG

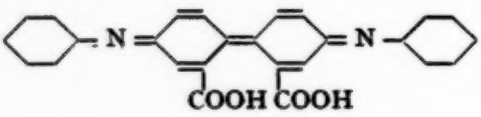
1. Die Methylgruppe in *ortho*-Stellung ruft eine Erhöhung des Redoxpotentials hervor.

2. In *meta*-Stellung verursacht die Methylgruppe eine Erniedrigung des Redoxpotentials und die Bildung eines unbeständigen Oxydationsproduktes.

3. In *para*-Stellung verhindert die Methylgruppe die Oxydation zu Diphenylbenzidinblau; dies lässt auf die Bildung von Verbindungen vom Typus



und nicht



schliessen.

4. Von den drei Tolylanthranilsäuren ist die *ortho*-Säure die einzige, die sich als Redoxindikator eignet, da ihre Oxydationsreaktion reversibel und das erhaltene Oxydationsprodukt verhältnismässig beständig ist. Die Farbe des Oxydationsproduktes ist purpur und beinahe identisch mit derjenigen von oxydierter Phenylanthranilsäure.

Die *m*-Tolylanthranilsäure gibt bei der Oxydation eine blaue Färbung, die aber beinahe gleich wieder verschwindet; diese Säure ist daher als Redoxindikator völlig ungeeignet.

REFERENCES

[1] J. KNOP, *J. Am. Chem. Soc.*, 46 (1924) 263.

[2] I. M. KOLTHOFF AND L. A. SARVER, *J. Am. Chem. Soc.*, 52 (1930) 4180.

[3] L. A. SARVER AND I. M. KOLTHOFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 2902.

[4] W. S. SYROKOMSKY AND V. V. STIEPIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 928.

[5] L. P. HAMMET, G. H. WALDEN, AND S. M. EDMONDO, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 1092.

[6] J. KNOP AND KUBELKOVA-KNOPOVA, *Z. anal. Chem.*, 122 (1941) 183.

Received March 27th, 1951

THE USE OF CHROMOTROPIC ACID FOR THE DETERMINATION OF TRACES OF TITANIUM

by

T. C. J. OVENSTON, C. A. PARKER, AND C. G. HATCHARD

Royal Naval Scientific Service, British Admiralty (England)

INTRODUCTION

There are available comparatively few absorptiometric methods for the determination of titanium which are at the same time both precise and highly sensitive. The well known hydrogen peroxide method, for example, is not particularly sensitive. On the other hand many highly sensitive reactions of titanium with phenolic bodies are known which for various reasons have been found unsuitable for quantitative work. Amongst those which have been proposed for the determination of titanium are the colour reactions given with salicylic acid[1,2], thymol[3], gallic acid[4], catechol[5], chromotropic acid[6, 7], and tiron (disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulphonate)[8, 9].

HALL AND SMITH[10], who studied the reactions with titanium of a number of such compounds, found that the most sensitive reaction was given by chromotropic acid (1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid). LENHER AND CRAWFORD[3] extended the investigation to a large number of phenols, phenolcarboxylic acids and alkaloids, and concluded that the colours produced by some of the compounds (*e.g.*, phenol, hydroquinone, chromotropic acid and salicylic acid), although far more intense than that obtained with hydrogen peroxide, are not reliably related to the titanium concentration. Thymol, however, was found to give a reddish-yellow or red colour proportional to the concentration of titanium and this reagent was recommended. It has since been adapted for the absorptiometric determination of titanium in ferrous alloys[11]. The reaction is about seven times as sensitive as that with hydrogen peroxide, but is less precise. It has the disadvantage of having to be carried out in fairly strong sulphuric acid solution.

For divers reasons most of the other reagents mentioned above have not met with any lasting popularity. The work of YOE AND ARMSTRONG[8], however, suggests that tiron may successfully fill the gap. Tiron reacts with tetravalent titanium to give a yellow complex which can be formed in aqueous solution over a fairly wide pH range. The method devised by these workers is very precise

References p. 22.

and also is more sensitive than the thymol method. Ferric iron also gives an intensely coloured complex with tiron, but if the complex is reduced with sodium dithionite the colour due to the ferric iron is destroyed. By measuring the absorption of the complexed solution before and after treatment with sodium dithionite YOE AND ARMSTRONG were able to determine both titanium and iron simultaneously. This method has been applied since to the determination of these two metals in cathode nickel[9].

The reagent tiron was not obtainable through the usual suppliers of laboratory chemicals in Britain at a time when the present authors required a very sensitive and precise method for determining minute amounts of titanium. Chromotropic acid (sodium salt) was readily obtainable, however, and as this latter compound was known to be a very sensitive reagent for titanium, it was decided to investigate further its merits for quantitative work. The chromotropic acid as purchased, however, was found to be very impure, and a method of purification (to be described) was devised.

Since this investigation was completed the authors were supplied from trade with a small amount of tiron. This supply gave a high blank when used as described by YOE AND ARMSTRONG, and evidently was not as pure as the material obtained by these workers. After recrystallisation, however, it was found to be completely satisfactory, and enabled direct comparisons to be made.

THE PURIFICATION AND PHOTOSENSITIVITY OF CHROMOTROPIC ACID (SODIUM SALT)

Preliminary attempts to purify chromotropic acid by means of column chromatography resulted in a very small yield of pure material. The effort expended, however, was considered unreasonable, and other methods were examined. Eventually, the following method, based on recrystallisation, was selected as the most convenient.

The impure sodium salt was dissolved in not more than twice its weight of hot water and the solution was filtered through a steamjacketed BUCHNER funnel. The crystals which separated after standing overnight in a cool place were filtered by suction and dried by exposing for two days in a vacuum desiccator over sulphuric acid. All operations were carried out in complete darkness except when actual manipulations were involved; even then, the greatest possible protection from light was given. In this way a brown starting material was converted to a greyish white product suitable for use in the procedure to be described.

If the starting material is very impure a second recrystallisation may be necessary. In such a case it would be advisable to start with a smaller proportion of hot water for the first crystallisation. The purity of the material may be assessed by spectrophotometric measurement of its solution in 0.3N sulphuric acid, for which purpose a concentration of 3 mg per 100 ml is suitable. Values for extinction per cm should be obtained at 340 mμ and 420 mμ. An absorption minimum

References p. 22.

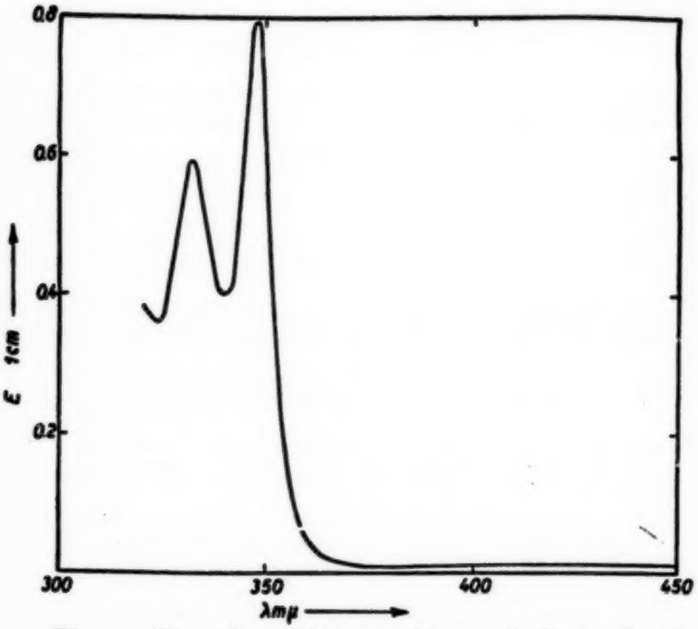


Fig. 1. The absorption spectrum of chromotropic acid in 0.3N H_2SO_4
(3 mg of recrystallised Na salt per 100 ml)

occurs at 340 mμ and a maximum occurs at 348 mμ; absorption decreases towards the longer wavelengths and for pure material should be very small above 380 mμ (see Fig. 1). The purified product should give a ratio $E_{420}/E_{\max(348)}$ not greater than 0.015 and a value for $(E_{\max(348)} - E_{\min(340)})/C$ of not less than 0.130, where C is the concentration in mg per 100 ml. The latter value is useful also for assessing the original material, since a figure of over 0.100 suggests that one crystallisation should suffice, whereas one of less than 0.100 indicates that two crystallisations would probably be desirable.

The purified reagent should be stored in the dark because even in the dry state it is slowly darkened by the action of light, In complete darkness it can be kept in a stoppered bottle for at least a year in the dry solid state without noticeable alteration. In solution the action of light is very pronounced and is illustrated by the spectral curves shown in Fig. 2 for solutions of concentration equal to 3 mg per 100 ml, buffered with sodium acetate and sulphuric acid to give a pH of 6.2 (that is, the operative pH for titanium determination, selected as described later). Curve A is the absorption spectrum of a freshly prepared solution of purified chromotropic acid at pH 6.2. Curves B, C and D show how the spectrum is altered merely by exposing this solution in a stoppered bottle to the normal diffuse light on a laboratory bench. After 2 weeks exposure a comparatively photostable solution was produced having an absorption maximum at 390 mμ. A similar solution stored in the dark for 2 weeks showed only a slight decrease in absorption below 370 mμ while the characteristic shape of this part of the absorption curve remained unchanged.

THE EFFECT OF pH UPON THE REACTION BETWEEN TITANIUM AND CHROMOTROPIC ACID

Preliminary experiments were carried out by reacting 1.8 μg per ml of titanium with 100 μg per ml of chromotropic acid in solutions of various pH, the solutions

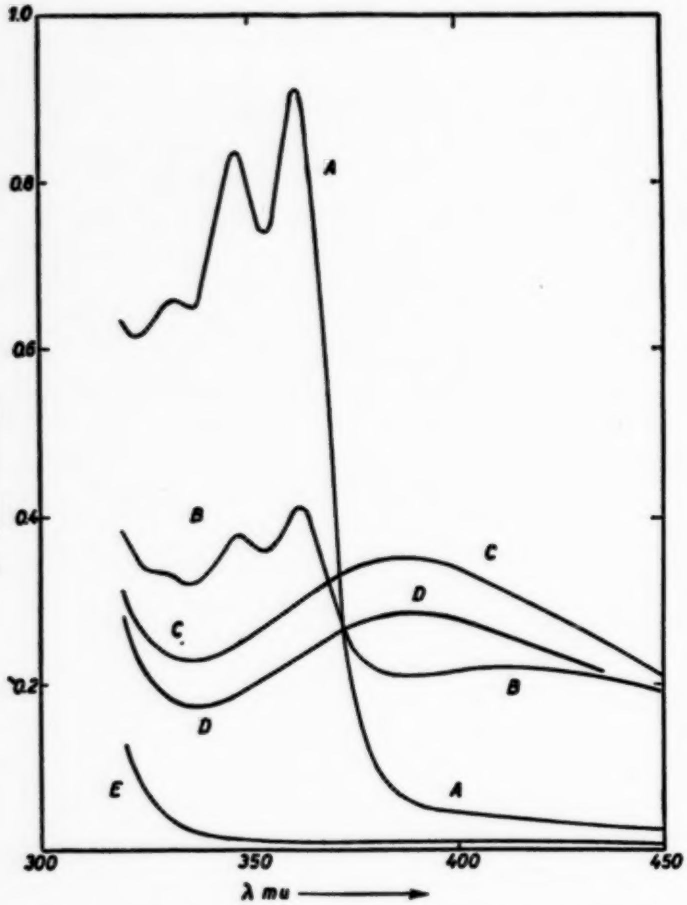


Fig. 2. The decomposition of chromotropic acid at pH 6.2. when exposed to diffuse daylight (3 mg per 100 ml)

A — Before exposure
B — After 2.5 hours
C — After 6 days
D — After 14 days
E — Blank containing no chromotropic acid

having been buffered *before* the addition of the chromotropic acid by the use of a variable quantity of sulphuric acid and a fixed quantity of sodium acetate. The procedure was as follows:

1 ml of titanium solution (18 μg of Ti (IV) per ml in 0.075 N H_2SO_4) was pipetted into a 10 ml calibrated flask. The appropriate additional quantity of sulphuric acid was added, followed by 1 ml of 3N sodium acetate, and the solution diluted to about 8 ml. 1 ml of 0.1 % w/v chromotropic acid (sodium salt) was added and the solution diluted to 10 ml and mixed. The solution was immediately placed in a 1 cm absorption cell in a Beckman spectrophotometer and extinction measurements were made at 440 mμ at intervals until no further increase occurred. The complete absorption spectrum of the solution was then measured. A set of such tests was completed to cover the pH range 1.5 to 5.9, and a similar set of tests was carried out in the absence of titanium to provide "blank" extinction values which were deducted from the "test" extinction values to give "difference extinctions". The results are recorded in Table I.

It can be seen that the rate of colour development decreases rapidly with increase in pH above 5. The maximum intensity, as measured by the "difference extinction" at λ_{max}, varies somewhat irregularly with pH, but is greatest at

TABLE I

EFFECT OF pH UPON THE REACTION BETWEEN Ti (IV) AND CHROMOTROPIC ACID

pH	λ_{max}, mμ	E_{diff} at λ_{max} at full colour development	Time for E at 440 mμ to attain half its final value, mins
1.5		no colour development	—
3.0	460	0.256	<5
3.55	465	0.364	<5
4.3	445-450	0.363	<5
5.3	425	0.376	30
5.6	420	0.561	120
5.9	420	0.424*	180

* This value was obtained after 74 hours standing and it can be assumed that considerable decomposition had occured during this period.

the higher values. It is clear that the greatest sensitivity is obtained above pH 5, but under conditions which allow a rate of colour development which is too small for practical purposes.

A second experiment was carried out using a similar procedure to that described above except that the chromotropic acid was added to the titanium solution containing the appropriate concentration of sulphuric acid *before* the addition of sodium acetate, the latter having been added immediately before dilution to 10 ml and commencement of extinction measurement. The full colour developed immediately the sodium acetate was added and remained constant for at least 2 hours in all cases. The tests covered a range of pH from 1.5 to 11.0 values of 9.0 and above having been obtained by omitting to add any *further* sulphuric acid, but, after addition of the sodium acetate, adding an appropriate amount of ammonia-ammonium chloride buffer.

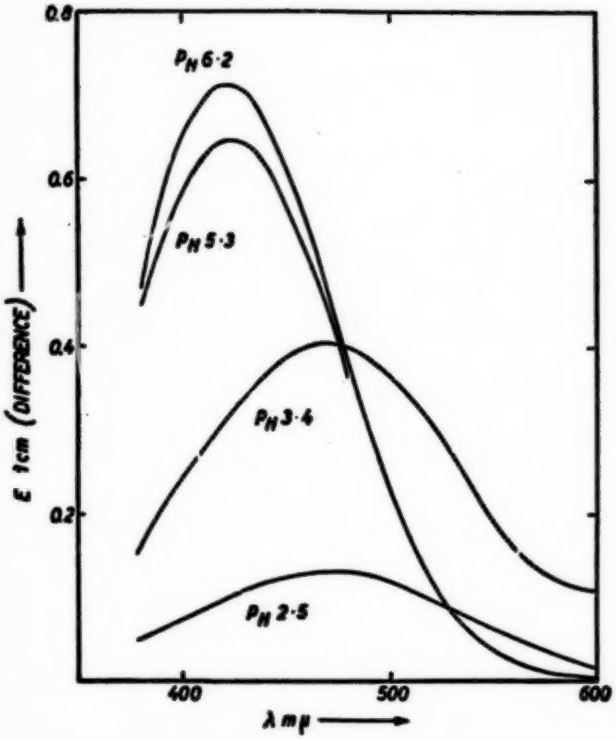


Fig. 3. The effect of pH on the absorption spectrum of the titanium complex.

Complete absorption spectra of some of the final solutions are shown in Fig. 3. Values for λ_{max} and the corresponding extinctions of the solutions are given in Table II.

TABLE II

EFFECT OF pH UPON THE COLOUR OF THE TITANIUM-CHROMOTROPIC ACID COMPLEX OBTAINED BY PRELIMINARY REACTION AT LOW pH

pH of reaction between titanium and chromotropic acid	Final pH, after addition of sodium acetate	λ_{max}, mμ	E_{diff} at λ_{max}
0.22	1.5	no development	
0.35	2.5	460	0.137
0.38	3.4	465	0.431
0.47	4.0	455	0.448
1.07	5.3	420	0.668
1.37	5.7	420	0.731
1.77	6.2	420	0.751
1.97	9.0	420	0.743
1.97	10.1	420	0.737
1.97	11.0	420	0.740

From the results of this experiment it appears that an increase of pH over 6 does not result in a further intensification in colour. For further studies a pH of 6.2 to 6.3 was chosen. This is readily obtained by keeping the ratio of sulphuric acid to sodium acetate at 1 : 25 equivalents. The pH is then not unduly critical, and the maximum colour intensity is obtained. The absorption spectrum of the complex at this pH is shown in Fig. 3.

The effect of the order of addition of the sodium acetate and chromotropic acid upon the rate of colour development at high pH is rather surprising. It was at first thought to be due to the fact that at low pH the titanium reacted more rapidly with the chromotropic acid but with the production of a *colourless* complex, which then developed the colour as soon as the pH was raised by the addition of sodium acetate. However, this explanation does not seem possible since it was found by a separate experiment that the absorption spectrum of chromotropic acid at pH 1.5 remains substantially unaltered in the presence of an excess of titanium. The effect is more likely to be associated with the comparatively slow hydrolysis of the titanium ions at the higher pH which is not able to affect the rate of complex formation if the chromotropic acid is present before the pH is raised.

THE EFFECT OF CONCENTRATION OF CHROMOTROPIC ACID UPON THE INTENSITY OF THE COLOUR DEVELOPED

Following a procedure similar to that already described, various quantities of 0.1% w/v chromotropic acid (Na salt) solution were added to solutions containing 18 μg of titanium and the equivalent of 0.36 ml of *N* sulphuric acid. 3 ml of 3*N* sodium acetate were added to each (bringing the pH to about 6.2), and the volumes made up to 10 ml. A second series of tests were made with 4 μg quantities of titanium and 0.025% w/v chromotropic acid. Also, for each series, similar sets of tests were conducted in the absence of added titanium, in order to obtain the corresponding "blank" extinctions. The difference between the extinctions at 420 mμ of the titanium solutions and the corresponding "blanks" are shown graphically in Fig. 4 as a function of the volumes of the respective chromotropic acid solutions added.

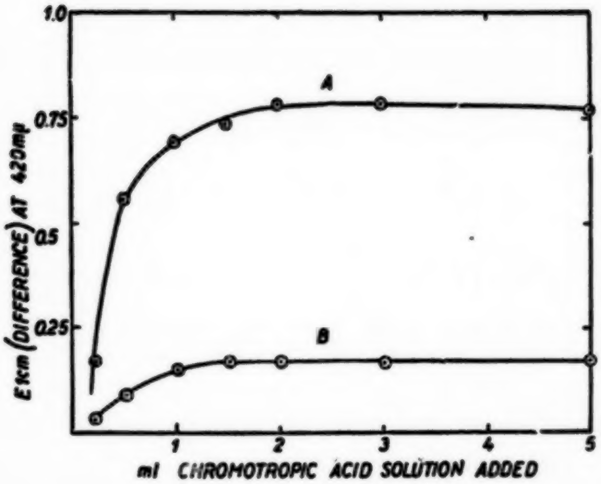


Fig. 4. Effect of concentration of chromotropic acid.
A — 0.1% w/v solution (1.8 μg/ml Ti)
B — 0.025% w/v solution (0.4 μg/ml Ti)
(Volumes made up to 10 ml in each case; pH 6.2)

From these curves it is clear that, for quantities of titanium up to at least 18 μg, 2.5 ml of 0.1% reagent is adequate, while for the lower concentration 2.0 ml of 0.025% is suitable. To minimise the "blank" extinction it is desirable to limit the excess, unreacted, chromotropic acid. For this purpose two ranges of titanium concentrations were considered; these were 0-2 μg/ml and 0-0.5 μg/ml, using respectively 1 ml of 0.25% and 1 ml of 0.05% reagent, which amounts were considered to provide a suitable and safe excess consistent with the small but appreciable absorption of the purified reagent at 420 mμ. Analytical calibration graphs for both ranges were straight lines.

THE EFFECT OF LIGHT ON THE STABILITY OF THE COLOUR SYSTEM

Two pairs of solutions were prepared by the procedure already described, using 1 ml of 0.05% w/v chromotropic acid (Na salt), one of each pair containing titanium. Their preparation was carried out in almost complete darkness and the extinctions of all solutions were measured immediately. One pair was then exposed to weak daylight while the other pair was stored in complete darkness. Extinctions were measured periodically. These values are recorded in Table III.

TABLE III

EFFECT OF LIGHT ON THE ABSORPTION OF THE COMPLEX

Time of standing, hours	Extinction values at 420 mμ					
	Exposed to light			Concealed from light		
	Test	Blank	Difference	Test	Blank	Difference
Nil	0.174	0.012	0.162	0.174	0.012	0.162
$1^1/_4$	0.193	0.055	0.138	—	—	—
2	0.201	0.060	0.141	0.171	0.007	0.164
18 (overnight)	0.246	0.121	0.125	0.172	0.014	0.158
24	0.396	0.366	0.030	0.170	0.015	0.157

Two separate effects can be seen. Firstly, there is the effect of the rapid decomposition of the reagent to give more highly absorbing substances (as was shown in Fig. 2), resulting in an increase in the extinction of both the "blank" and the titanium solutions. Secondly, a slow fading of the titanium complex itself is apparent from the gradual decrease in the difference values.

In view of these results it is obviously very important that once the reagent has been added to the titanium solution the remainder of the operations should be performed in very dim light.

THE SEPARATION OF TRACES OF TITANIUM FROM MOST OTHER ELEMENTS

Before applying the absorptiometric procedure to determine microgram quantities of titanium it was found necessary to effect a separation from many other elements. For this purpose the titanium was extracted from 2.5 *N* acid medium with chloroform in the form of its cupferron complex. The procedure adopted was as follows.

> The sample solution contained in a 100 ml separator was adjusted so as not to exceed a volume of 80 ml and to be 2.5 *N* in respect of sulphuric or hydrochloric acid. 1 ml of a 2% w/v fresh aqueous solution of cupferron was added dropwise with vigorous shaking which was continued for one minute. The solution was then extracted with 5 ml of chloroform. After separation the lower (chloroform) layer was run off through glass wool (previously washed with chloroform) into a platinum dish. The glass wool was immediately washed with 1 ml of chloroform. Another ml of cupferron solution was then added to the liquid in the separator with shaking as before,

References p. 22.

and the whole was subjected to a second extraction using 3 ml of chloroform. After separation of the layers, the chloroform extract was run off through the same glass wool filter into the platinum dish and the filter given an immediate final wash with 1 ml of chloroform. A third extraction with 1 ml of cupferron solution and 3 ml of chloroform was then carried out in the same way. Finally the liquid in the separator was extracted twice with 2 ml portions of chloroform which were added through the glass wool filter to the platinum dish. The filter was then washed with two 1 ml portions of chloroform.

The combined chloroform extracts and washings were evaporated to dryness by heating on a water bath while at the same time blowing air over the surface of the evaporating liquid to prevent creeping. The dried residue was covered with 1 g of finely powdered potassium bisulphate and fused gently for about 5 minutes, care being taken to avoid excessive loss of sulphuric acid so that there will be no difficulty in the subsequent solution of the titanium. The melt was then dissolved in 10 ml of *N* sulphuric acid by heating on a water bath, cooled and diluted to exactly 20 ml. 5 ml of this solution was treated as described later for the determination of titanium.

Under these conditions the behaviour of milligram quantities of iron, copper, vanadium, beryllium, aluminium, zirconium, chromium, manganese, cobalt, nickel, and molybdenum present in the sample solution were investigated in turn. Of these metals, only iron, vanadium, zirconium and molybdenum were extracted to a measurable extent by this procedure. The effect of the presence of these elements on the spectrophotometric determination of titanium will be discussed later.

PREPARATION OF SOLUTION FOR SPECTROPHOTOMETRIC TREATMENT

Some difficulties were met in bringing the solution of the potassium bisulphate fusion to the correct condition for the spectrophotometric determination of the titanium. Accurate control of acidity in the final solution was essential and some method of neutralising the solution after fusion, which did not also cause precipitation of titanium, was required. It was found that if the solution was neutralised to methyl orange and then, after the addition of 0.36 ml of *N* sulphuric acid and one drop of bromine water, it was boiled to remove bromine and to reduce the bulk, the titanium came out of solution either in the form of a colloidal suspension or as a precipitate of the hydroxide. Satisfactory results could be obtained only by evaporating the solution to low bulk before neutralisation, and finally removing the bromine in the cold with one drop of sodium sulphite solution. The following procedure was adopted.

The 5 ml aliquot of the solution of the fusion was pipetted into a 10 ml lipped conical flask and evaporated to half its bulk. After cooling, one drop of 0.02% w/v methyl orange solution was added, and the whole then neutralised by the addition of sodium hydroxide, first as 10 *N* solution but finishing with *N* solution. To this was added 0.36 ml of *N* sulphuric acid followed by 0.1 ml of 0.5% w/v bromine water to decolorise the methyl orange. One drop of 0.05 *M* sodium sulphite solution was then added to reduce the excess bromine, and the whole was transferred to a 10 ml calibrated flask using a very little water to effect the complete transfer so that the final volume did not exceed 5.5 ml. From this point all operations were carried out in dim light because of the photosensitivity of chromotropic acid.

To this solution was added 1.0 ml of chromotropic acid solution (Na salt) of the appropriate concentration (0.05% w/v up to 0.5 µg Ti per ml or 0.25% w/v up to 2.0 µg Ti per ml), and it was then placed in complete darkness for 5 min. The pH was adjusted to 6.2-6.3 by the addition of 3 ml of 3 *M* sodium acetate solution and the volume made up to 10 ml at 20° C.

The titanium complex is fully developed immediately on addition of the sodium acetate, and in experiments with titanium alone spectrophotometric measurement at 420 mµ can be made within five minutes. However, as will presently be seen, in the presence of traces of iron the spectrophotometric measurement should be delayed for 30 minutes, during which time the solution must be stood in complete darkness.

INTERFERENCE DUE TO IRON

When treated by the above procedure ferric iron yields a green complex with chromotropic acid having an absorption maximum at 650 mµ. The absorption spectrum of the ferric complex varies with pH, the maximum moving to shorter wavelengths with increase in pH. Although the extinction at 420 mµ per unit concentration of iron is very much less than that titanium, it is still sufficiently large to cause a serious error in the titanium determination if more than small traces of iron are present.

Ferrous iron does not react with chromotropic acid to give a coloured complex. Attempts were made, therefore, to eliminate the interference due to iron by preliminary reduction. Hydroxylamine, sulphite and dithionite (hydrosulphite) were separately tried under a variety of conditions, but in no case could the iron be retained completely in the ferrous state. For example, on treatment of the acid solution with sodium dithionite before reaction with chromotropic acid it was found that the extinction due to the presence of iron, which was quite low when measured immediately after the addition of the sodium acetate, increased rapidly due presumably to air oxidation, and accurate values could not be obtained.

Yoe and Armstrong[8] succesfully used sodium dithionite for the reduction of the ferric-tiron complex by adding the salt in solid form to the solution after colour development. With chromotropic acid also it was found that the interference of moderate amounts of iron could be practically prevented in this way, the results obtained being sufficiently satisfactory for most purposes. However, it was preferred to correct for small amounts of iron by the following spectrophotometric method.

At 650 mμ, the wavelength of peak absorption of the ferric complex, the absorption due to titanium is negligible and the possibility of using the extinction at 650 mμ to calculate the correction for iron which should be applied to the extinction at 420 mμ was investigated. A series of quantities of ferric iron were reacted by the procedure already described (for the lower titanium range) and extinctions were measured at 420 mμ and at 650 mμ after the solutions had stood for 30 minutes. (It had been found from a previous experiment that 30 minutes standing was required for the reaction between the iron and the chromotropic acid to reach a steady state.) By plotting readings at 420 mμ against those at 650 mμ a graph was obtained which approximated to a straight line up to an iron concentration of 6 μg/ml, but which curved increasingly above this concentration. It was deduced that for the lower titanium range, using 1 ml of 0.05% reagent, the extinction due to small amounts of iron up to 6 μg/ml was between 1.35 and 1.5 times as large at 420 mμ as at 650 mμ, the best average value being 1.44.

TABLE IV

RECOVERY OF TITANIUM IN PRESENCE OF SMALL AMOUNTS OF IRON BY SPECTROPHOTOMETRIC CORRECTION

Ti added, μg/ml	Fe added, μg/ml	Difference Extinction Values				Ti found μg/ml
		at 420 mμ	at 650 mμ	Calculated Fe contribution at 420 mμ	Ti contribution at 420 mμ by difference	
0.14	nil	0.054	nil	nil	0.054	0.15
	1.2	0.094	0.028	0.040	0.054	0.15
	2.3	0.126	0.049	0.071	0.055	0.15
	4.0	0.170	0.080	0.115	0.055	0.15
	5.2	0.203	0.097	0.140	0.063	0.17
0.50	nil	0.179	nil	nil	0.179	0.50
	1.2	0.221	0.027	0.039	0.182	0.50
	2.3	0.260	0.050	0.072	0.188	0.52
	4.0	0.299	0.078	0.112	0.187	0.52
	5.2	0.315	0.088	0.127	0.188	0.52

The use of this factor was tested by adding various amounts of iron to known amounts of titanium and submitting each solution to the recommended procedure. The results shown in Table IV indicate that this method of correcting for small amounts of iron is satisfactory.

Similar experiments were carried out in the higher titanium range, using 1 ml of 0.25% reagent. Equally satisfactory results were obtained using a correction factor of 1.20. The difference in the ratios of the extinctions at 420 mμ and 650 mμ for the iron complex formed in the presence of different concentrations of chromotropic acid is presumably due to a resulting change in the equilibrium between the different components of the iron complex (the existence of which is evident from the change in colour which may be observed with change of pH) coupled with the fact that the conditions of the test, chosen to be optimum for titanium determination, are not optimum with respect to iron.

SPECTROPHOTOMETRIC TREATMENT, INCORPORATING AUTOMATIC COMPENSATION FOR TRACES OF IRON

The following procedure for spectrophotometric measurement was designed to correct for the presence of varying amounts of iron not exceeding 60 μg in the final 10 ml solution.

> After making the volume up to 10 ml at 20° C the solution was stored in complete darkness for 30 min. The extinction was then measured at 420 mμ and at 650 mμ. At the same time the extinction at these wavelengths of a blank solution prepared in the same way, omitting only the sample, was measured also. The blank readings were deducted from the corresponding test readings, and the "difference extinction" at 650 mμ so obtained was multiplied by 1.44 if 0.05% reagent had been used, or by 1.20 if 0.25% reagent had been used, and the product subtracted from the "difference extinction" at 420 mμ. The resulting value, which represented the extinction contribution of the titanium alone, was referred to the appropriate calibration graph from which the actual titanium content was obtained.
>
> For the preparation of the calibration graphs a solution of titanium sulphate containing 1 mg per ml of Ti in 2 *N* sulphuric acid was made up and standardised gravimetrically. By progressive dilution a standard solution containing 1 μg of Ti per ml in 0.002 *N* sulphuric acid was obtained. Various volumes were accurately measured into a series of 10 ml calibrated flasks; the volumes were chosen to cover the two ranges 0 to 5 μg and 0 to 20 μg of Ti respectively. To each was added 0.36 ml of *N* sulphuric acid followed by 1 ml of the appropriate concentration (0.05% or 0.25% w/v respectively) of chromotropic acid reagent. After standing in darkness for 5 min 3 ml of 3 *M* sodium acetate solution was added to each and the volumes made

up to 10 ml as for the test. The corrected extinction values at 420 mμ were obtained as already described and those corresponding to no addition of Ti were deducted from those in the remainder of each series, and the resulting extinctions were plotted against concentration of Ti.

This procedure has proved very satisfactory for the precise determination of very small amounts of titanium in materials in which iron is not an intended ingredient. Traces of iron are inevitably present in most materials, however, and the method of correction described provides an adequate safeguard against error from this source. Larger amounts of iron than that giving a final concentration of 6 μg per ml should be previously separated; a suitable method of separation is described later. An extinction reading at 650 mμ greater than about 0.1 indicates the presence of a concentration of iron in excess of 6 μg per ml.

THE EFFECT OF THE PRESENCE OF VANADIUM, MOLYBDENUM AND ZIRCONIUM

The addition of vanadium (either as vanadyl sulphate or as vanadic acid) was found to increase the extinction at 420 mμ. Up to 5 μg per ml of V in the final solution this increase was proportional to the vanadium concentration and amounted to 0.005 per cm per p.p.m. of V. Should it be necessary to determine the vanadium content separately, and this is found not to be excessive, this correction may be applied to obtain accurate titanium values. Concentrations of vanadium below 0.5 μg per ml of final solution may be neglected.

Concentrations of up to 50 μg of molybdenum per ml of final solution were tested, and no interference with the titanium determination was found. The molybdenum was added in the form of molybdate.

Although zirconium itself does not appear to react with chromotropic acid to give a product absorbing at 420 mμ, it was found that concentrations much in excess of 1 μg per ml of final solution interfered with the titanium determination by preventing full colour development. This effect is shown in Table V.

TABLE V

RECOVERY OF TITANIUM IN PRESENCE OF ZIRCONIUM

Concentration of Zr μg/ml	Concentration of Ti found	
	0.50 μg/ml added	0.15 μg/ml added
0.5	0.50	0.15
1.0	0.50	0.15
2.0	0.48	0.14
4.0	0.43	0.14
10.0	0.43	—

THE SEPARATION OF IRON AND VANADIUM FROM TITANIUM

For the determination of titanium in the presence of large amounts of iron and vanadium by this method it is necessary to remove these interfering elements. Precipitation methods were considered undesirable because of the danger of adsorption of some titanium, so extraction from hydrochloric acid solution by organic solvents was tried. *β, β'*-Dichlorodiethyl ether[12], *iso*propyl ether[13] and amyl acetate[14] have recently been recommended for the extraction of ferric chloride from aqueous solution containing hydrochloric acid. The use of *iso*propyl ether has been further studied[15], but mainly from the point of view of separating iron from vanadium, leaving vanadium unextracted in the quadrivalent form. Quinquevalent vanadium has been shown to be partially extractable by amyl acetate[14], but in some preliminary experiments the use of this solvent led to manipulative difficulties, mainly because it formed the top layer in the extraction vessel. It was found, however, that dichlorodiethyl ether could be used to extract both iron and vanadium, and was in other respects suitable for the present purpose. The following procedure was found to be satisfactory.

> The sample solution was treated where necessary to ensure thal all iron was in the ferric condition. When the preliminary treatment involved the destruction of organic matter, it was convenient to finish with a potassium bisulphate melt. 1 g of potassium bisulphate was fused gently for not more than 5 mins to ensure that all the titanium remained in a readily soluble form. The melt was then dissolved in 15 ml of 8 *N* hydrochloric acid and transferred to a separator, and washed in with four 2.5 ml portions of 8 *N* hydrochloric acid.
>
> This acid solution was extracted three times with 10 ml portions of dichlorodiethyl ether and finally with 5 ml of chloroform to remove residual ether. On dilution of the acid solution to 80 ml it was ready for the extraction of titanium by means of chloroform and cupferron by the procedure already described.

Although iron is very efficiently removed by this procedure it is considered advisable to continue to make the spectrophotometric measurements at 650 mμ as well as at 420 mμ as a check on the efficiency, and also as a safeguard against subsequent contamination with traces of this very common metal.

Amounts up to 50 μg of vanadium were shown to be separated well enough to prevent any interference with the subsequent titanium determination. It is probable that much greater amounts could be separated in this way, but this was not tested.

Zirconium is not separated by this procedure, but remains with the titanium.

CONCLUSIONS

Small amounts of titanium may be determined absorptiometrically after separation from most other elements by chloroform extraction in the presence of cupferron, followed by reaction with chromotropic acid in acid solution and spectrophotometric measurement of the intensely yellow complex at pH 6.2 to 6.3. The sensitivity is such that a concentration in the final solution of 1 μg of Ti per ml will account for an extinction at 420 mμ of 0.38 for an optical depth of 1 cm. It is of interest to compare this value with the corresponding values for other well known methods, which are: tiron[8] 0.28 at 410 mμ, thymol[11] 0.11 at 425 mμ, and hydrogen peroxide 0.0155 at 410 mμ.

Of a limited number of elements tested, iron, vanadium, molybdenum and zirconium remain with the titanium. At least 50 μg of Mo per ml of final solution can be tolerated without interference. Concentrations of vanadium below 0.5 μg per ml can be neglected, but larger amounts interfere. A compensation correction for concentrations up to 5 μg of V per ml, amounting to an extinction deduction of 0.005 per cm per μg per ml, can be made if the concentration is known. Concentrations of zirconium much above 1 μg per ml tend to cause low titanium recoveries.

Iron interferes seriously, but the method of spectrophotometric measurement automatically and accurately compensates for traces of iron up to a concentration of 6 μg of Fe per ml. Larger amounts of iron, together with vanadium, may be separated by preliminary extraction with β, β'-dichlorodiethyl ether from 8 *N* hydrochloric acid solution.

In a comparison of the use of chromotropic acid and of tiron for titanium determination it may be said that the respective merits of the two methods are very similar. Precision was found to be of the same order. The principal disadvantage of chromotropic acid lies in its high photosensitivity. The main advantages of its use are its ready availability, the comparative lack of interference by molybdenum, and the fact that the absorption maximum of the titanium complex at the operative pH occurs at a somewhat higher wavelength and provides a slightly greater absorption for a given titanium concentration.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors desire to acknowledge the assistance given by (the late) Mr A. M. ROBINSON AND Mr W. J. BARNES with some of the extraction experiments.

SUMMARY

The optimum conditions governing the use of chromotropic acid for the spectrophotometric determination of titanium have been worked out. The extinction is measured at 420 mμ after adjustment of pH to about 6.2. Procedures are described for ranges of titanium concentration up to 2 μg per ml.

References p. 22.

Preliminary separation of titanium from most other elements is accomplished by chloroform extraction of the cupferrate. Fe, V, Zr, and Mo are co-extracted and their effects on the chromotropic acid reaction have been studied. At least 50 μg of Mo per ml can be present without interference. A method for the previous extraction of interfering quantities of Fe and V from 8*N* HCl solution by means of dichlorodiethyl ether described.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont établi les meilleures conditions de dosage spectrophotométrique du titane au moyen de l'acide chromotropique. L'extinction est mesurée à 420 mμ à un pH de 6.2. On décrit des procédés permettant le dosage jusqu'à 2 μg/ml de titane.

On peut séparer, au préalable, le titane d'autres éléments, par une extraction des cupferronates par le chloroforme. Fe, V, Zr et Mo passent avec le titane; leur effet sur l'acide chromotropique a été étudié. Le molybdène en quantité inférieure à 50 μg par ml ne gêne pas. On peut extraire Fe et V en solution HCl 8*N* au moyen d'éther dichlorodiéthylique.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben die besten Bedingungen zur spektrophotometrischen Bestimmung von Titan mit Hilfe von Chromotropsäure ermittelt. Die Extinktion wird bei pH 6.2 bei 420 mμ gemessen. Verschiedene Verfahren zur Bestimmung von Titan-Konzentrationen bis zu 2 μg/ml werden beschrieben.

Eine erste Trennung des Titans von den meisten anderen Elementen kann durch Chloroform-Extraktion der Cupferron-Komplexe zu Stande gebracht werden. Fe, V, Zr und Mo werden zusammen mit dem Titan extrahiert; ihr Einfluss auf die Chromotropsäure-Reaktion wurde untersucht. Mo stört nicht in Mengen bis zu 50 μg/ml. Störendes Fe und V können aus der Lösung in 8*N* HCl mit Hilfe von Dichlordiäthyläther extrahiert werden.

REFERENCES

[1] J. H. Muller, *J. Am. Chem. Soc.*, 33 (1911) 1506.
[2] M. Schenk, *Helv. Chim. Acta*, 19 (1936) 1127.
[3] V. Lehner and W. G. Crawford, *J. Am. Chem. Soc.*, 35 (1913) 141.
[4] P. N. Das-Gupto, *J. Indian Chem. Soc.*, 6 (1929) 855.
[5] N. R. Pike, J. B. Ficklen, and I. L. Newell, *Ber.*, 68 (1935) 1023.
[6] P. Klinger, E. Stengel, and H. Wirtz, *Metall u. Erz*, 38 (1941) 124.
[7] R. Vanossi, *Anales asoc. quim. argentina*, 32 (1944) 5.
[8] J. H. Yoe and A. R. Armstrong, *Anal. Chem.*, 119 (1947) 100.
[9] G. V. Potter and C. E. Armstrong, *Ibid.*, 20 (1948) 1208.
[10] R. D. Hall and E. F. Smith, *Proc. Am. Phil. Soc.*, 44 (1905) 196.
[11] E. J. Vaughan and C. Whalley, *J. Iron Steel Inst. London*, 155 (1947) 535.
[12] J. Axelrod and E. H. Swift, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 33.
[13] R. W. Dodson, G. J. Forney, and E. H. Swift, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 2573.
[14] J. E. Wells and D. P. Hunter, *Analyst*, 73 (1948) 671.
[15] J. J. Lingane and L. Meites, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 2443.

Received February 27th, 1951

ANALYTICAL STUDIES CONCERNED WITH THE REACTIONS BETWEEN ORGANIC PEROXIDES AND THIOETHERS

III. ANALYSIS OF MIXTURES OF PEROXIDES AND SULPHOXIDES

by

D. BARNARD AND K. R. HARGRAVE

British Rubber Producers' Research Association, Welwyn Garden City (England)

INTRODUCTION

In Parts I[1] and II[2] of this series, analytical methods for hydroperoxides and sulphoxides, respectively, were discussed. When both are present together, however, it is found that sulphoxides are inert in hydroperoxide estimations but that hydroperoxides seriously interfere with sulphoxide estimations. Hence, a pre-requisite in the latter case is the removal of the hydroperoxide by some reagent which does not itself interfere. Of several methods tried, (among these being reduction by potassium iodide, arsenious acid, ascorbic acid, decomposition by mineral acids) reduction by stannous chloride proved to be the only satisfactory process, and obviously is particularly convenient since it forms the basis of the hydroperoxide estimation (Part I)[1]. Even so, the two determinations cannot be carried out on a single sample, but aliquot portions used for each. In the first, the hydroperoxide content is analysed as described in Part I[1]. In the second, the hydroperoxide is first reduced by stannous chloride, and then the sulphoxide by titanous chloride. It was shown in Part II[2], that the estimations of saturated and unsaturated sulphoxides have to be considered separately and this division must also be made in this paper.

EXPERIMENTAL

The analytical solutions, solvents, peroxides and sulphoxides used have been described previously in Parts I and II of this series.

i. *Mixtures of Hydroperoxides and Saturated Sulphoxides*

Recommended Procedure (i)

The sample is dissolved in acetic acid in such amounts that 10 ml aliquots contain no more than 1.2 milliequivalents of either component. 10 ml portions are pipetted into each of two 250 ml Erlenmeyer flasks, which are then evacuated to 20 mm and filled with nitrogen. 15 ml of 0.1 *N* stannous chloride solution are added to each and both immediately re-evacuated and filled with nitrogen, this latter procedure being twice repeated. After leaving one hour at room temperature, the excess stannous chloride in one flask is estimated by the addition of a boiling solution consisting of 5 ml stock ferric alum solution, 1 g ammonium chloride and 45 ml water. The mixture is kept at 75° for 30 seconds, rapidly cooled and after the addition of 10 ml phosphoric acid solution, the ferrous iron titrated with 0.05 *N* potassium dichromate solution, using 6 drops of indicator solution.

15 ml of 0.1 *N* titanous chloride solution are added to the second flask which, after flushing out with nitrogen as above, is sealed with spring clips and kept at 80° for one hour. A boiling solution consisting of 10 ml stock ferric solution, 1 g ammonium chloride and 40 ml water is added, the mixture kept at 75° for 30 seconds and then cooled. 20 ml phosphoric acid solution and 15 ml carbon tetrachloride are added and the mixture shaken vigorously. The ferrous iron, in this case equivalent to the excess stannous and titanous chlorides, is titrated with 0.05 *N* potassium dichromate solution as before. Blank determinations in both cases are carried out in similar manners.

Let a = the stannous chloride blank in terms of 0.05 *N* dichromate.
b = the combined stannous and titanous chloride blank in terms of 0.05 *N* dichromate.
c = the excess stannous chloride titre in terms of 0.05 *N* dichromate.
d = the excess stannous and titanous chloride titre in terms of 0.05 *N* dichromate.

Then

Weight (in g) peroxide in aliquot =

$$\frac{(a\text{-}c) \times \text{Dichromate normality} \times \text{Mol. Wt. of peroxide}}{2000}$$

Weight (in g) sulphoxide in aliquot =

$$\frac{[(b\text{-}d)-(a\text{-}c)] \times \text{Dichromate normality} \times \text{Mol. Wt. of sulphoxide}}{2000}$$

ii. *Mixtures of Hydroperoxides and Unsaturated Sulphoxides*

Recommended Procedure (ii)

The two aliquots of the sample solution are treated in exactly the same way as in procedure (i) up to the point of addition of the titanous chloride solution to the second flask. At this stage 1.5 ml 3*M* ammonium thiocyanate solution are added, followed by 15 ml 0.1 *N* titanous chloride solution. After flushing

RESULTS

TABLE I

ANALYSIS OF MIXTURES CONTAINING KNOWN AMOUNTS OF VARIOUS PEROXIDES AND SATURATED SULPHOXIDES

Mixture	Amount present (moles × 10^4)	% peroxide found	% sulphoxide found
tert.-Butyl hydroperoxide Diphenyl sulphoxide	4.52 2.99	99.6	99.6
tert.-Butyl hydroperoxide Diphenyl sulphoxide	1.53 1.39	99.5	99.8
Cumene hydroperoxide Diphenyl sulphoxide	4.08 4.21	99.5	100.0
Cumene hydroperoxide Phenyl methyl sulphoxide	4.39 3.71	99.4	99.8
Tetralin hydroperoxide Diphenyl sulphoxide	3.60 3.12	98.9	99.8 (99.8)[a]
Cyclohexene hydroperoxide Cyclohexyl phenyl sulphoxide	4.28 2.84	99.4	98.0 (99.1)[a]
Cyclohexene hydroperoxide Diphenyl sulphoxide	4.23 3.31	99.6	98.9 (99.8)[a]
Cyclohexene hydroperoxide Cyclohexyl methyl sulphoxide	1.57 1.986	99.0	99.5

[a] Heated 20 minutes at 80° instead of 1 hour.

out with nitrogen in the usual manner the flask is sealed with spring clips and maintained at 80° for one hour. At the end of this period 30 ml hydrochloric acid, s.g. 1.18, and 1 g ammonium chloride are added and the excess stannous and titanous chlorides titrated at approximately 80° under a rapid stream of nitrogen with 0.05 *N* ferric alum solution. The end point is taken as the first ferric thiocyanate colour permanent for about twenty seconds and is more easily recognised if the solution is stirred throughout the titration. Blank determinations are carried out in a similar manner and the peroxide and sulphoxide contents of the sample calculated from the expressions given at the end of the previous procedure.

DISCUSSION

It was shown in Part 1[1] that β-γ unsaturated alcohols derived from the reduction of certain hydroperoxides (*e.g.*, those of cyclohexene and tetralin) are irreversibly oxidised at 80° by stannic ion. When such peroxides are present in mixtures, the derived alcohols are heated at this temperature in the presence of stannic ion during

RESULTS

TABLE II

ANALYSIS OF MIXTURES CONTAINING KNOWN AMOUNTS OF HYDROPEROXIDES AND UNSATURATED SULPHOXIDES

Mixture	Amount present (moles × 10^4)	% peroxide found	% sulphoxide found
tert.-Butyl hydroperoxide *n*-Propyl cinnamyl sulphoxide	4.86 5.10	99.0	98.5
Cyclohexene hydroperoxide *n*-Propyl cinnamyl sulphoxide	3.36 4.54	98.5	99.0
Cumene hydroperoxide Methyl 2-methylallyl sulphoxide	4.17 4.18	99.7	99.5
tert.-Butyl hydroperoxide *n*-Butyl cinnamyl sulphoxide	3.51 4.12	99.0	99.0

the sulphoxide reduction stage, any stannous ion thus regenerated giving the effect of a low sulphoxide estimation. From the work described previously on peroxide estimations at this temperature, the error introduced would be expected to be of the order 4-5%. In fact, as the figures in Tables I and II show, the sulphoxide estimation in such mixtures is low by no more than 1-2%. The presence of titanous chloride undoubtedly reduces the error, probably both by a dilution factor and by the reduction of some, at least, of the stannic ion. Since the oxidation of the alcohol depends also on the time of heating, the reduction of this to the minimum required for complete sulphoxide estimation should also be beneficial. This is illustrated in Table 1 by the figures relating to a heating time of 20 minutes.

Another technique for mixture analysis can be envisaged, *viz.*, by the substitution of GLYNN's method[3] for the sulphoxide estimation, thus utilising stannous chloride for the reduction of both the peroxide and sulphoxide. Apart from the low precision of this method (*cf.* Part II[2]) a serious disadvantage lies in the enhancement of the stannic ion oxidation of unsaturated alcohols owing to the higher temperature and very high acid concentration employed.

When an unsaturated sulphoxide is present in the mixture, the problem presented is that of estimating the excess stannous and titanous chlorides in the presence of the ammonium thiocyanate necessary for the quantitative reduction of the sulphoxide (see Part II[2]). The normal method of adding excess ferric iron and titrating the resulting ferrous iron cannot be employed and, for some reason not apparent, the direct potentiometric titration with dichromate is also invalidated. The direct titration with ferric iron has therefore to be adopted, and in order to increase the rate of reaction between the ferric iron and stannous chloride a high temperature and acidity must be employed. Despite the unsatisfactory nature of this titration, the uncertainty in the determination of the end point is no more than 0.15 ml of 0.05 N solution.

In the case of the peroxide, the precision obtainable is that of the direct analysis (*i.e.*, standard deviation $\sim$ 0.3%), whereas for the sulphoxide the uncertainties of the direct analyses of both constituents are involved (*i.e.*, standard deviation $\sim$ 0.6%). For unsaturated sulphoxides the increased uncertainty in the final end-point results in a lower precision, (standard deviation $\sim$ 1.0%).

This work forms part of a programme of fundamental research undertaken by the Board of the British Rubber Producers' Research Association.

SUMMARY

By a suitable combination of methods previously described for the independent determinations of hydroperoxides and sulphoxides it is found that a mixture of these two substances can be satisfactorily analysed for each constituent. It is necessary to divide a given sample into two aliquots, one being analysed for hydroperoxide, the other for the sum total of hydroperoxide and sulphoxide. Modifications necessary when allylic sulphoxides are present are discussed.

RÉSUMÉ

En combinant les 2 méthodes pour le dosage des hydroperoxydes et le dosage des sulfoxydes, méthodes proposées dans les 2 mémoires précédents, il est possible d'effectuer simultanément l'analyse de ces 2 composés.

On partage l'échantillon à analyser en 2 parties aliquotes, l'une pour l'analyse de l'hydroperoxyde, l'autre pour la détermination totale de l'hydroperoxyde et du sulfoxyde. En présence de sulfoxydes allyliques, il est nécessaire de modifier le dosage.

ZUSAMMENFASSUNG

Indem man die früher zur Bestimmung der Hydroperoxyde und der Sulfoxyde beschriebenen Methoden kombiniert, kann man in Mischungen dieser beiden Verbindungsgruppen beide Bestandteile in befriedigender Weise analysieren. Man teilt eine gegebene Probe in 2 gleiche Teile und bestimmt in dem einen das Hydroperoxyd, in dem anderen die Summe Hydroperoxyd + Sulfoxyd. In Gegenwart von Sulfoxyden, welche die Allylgruppe enthalten, muss die Methode abgeändert werden.

REFERENCES

[1] D. Barnard and K. R. Hargrave, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 476.
[2] D. Barnard and K. R. Hargrave, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 536.
[3] E. Glynn, *Analyst*, 72 (1947) 248.

Received June 7th, 1951

TITRATION VON SULFAT BIS ZUR MAXIMALEN TRÜBUNG. SEMIMIKROBESTIMMUNG VON GESAMTSCHWEFEL IN VULKANISIERTEN GUMMIMISCHUNGEN

von

HORST FREY

Veith-Gummiwerke AG., Höchst/Odw. (Deutschland)

Nach erfolgreichen Versuchen mit Titrationen zur maximalen Trübung mit Hilfe eines photoelektrischen Colorimeters[1,2] haben wir ein Semimikroverfahren zur Bestimmung von Gesamtschwefel in vulkanisierten Gummimischungen ausgearbeitet, besonders unter dem Gesichtspunkt der Schnelligkeit und einfachen Handhabung. Wenn der nasse Oxydationsaufschluss schnell beendet werden soll, ist es gut, wenn man mit kleinen Einwagen arbeiten kann. Dann bekommt man im allgemeinen aber auch nur wenig Sulfat. An anderer Stelle haben wir unsere Ansichten über eine Reihe von Verfahren zur Bestimmung kleiner Sulfatmengen dargelegt[1]. Demgemäss kam eine gravimetrische Bestimmung hier nicht in Frage.

Als wir kürzlich über die Verwendung eines ionenaustauschenden Kunstharzes zur Entfernung störender Kationen bei der Schwefelbestimmung in Gummimischungen berichteten[3], beschrieben wir einen nassen Aufschluss mit Brom, Salpetersäure und Perchlorsäure. Nach Fortsetzung der Versuchsarbeiten geben wir nun hier einen Aufschluss ohne Brom und mit viel Perchlorsäure an, der uns sehr zufrieden stellt. Explosionen sind nicht zu befürchten, wenn man darauf achtet, dass keine Spur Alkalisalz in den Aufschluss hineinkommt.

Bei Mischungen, die viel Kreide oder Eisen- bezw. Chromoxydfarbstoffe enthalten, entfernt man die störenden Ionen zweckmässig mit Wofatit in der an anderer Stelle[3] beschriebenen Weise mit Hilfe einer kleineren „Säule" oder einfacher durch Verrühren der Lösung mit dem Harz und anschliessender Filtration. Dazu wollen wir jedoch bemerken, dass das hier angegebene Verfahren gegen Fremdionen naturgemäss unempfindlicher ist, als eine gravimetrische Bestimmung.

TITRATION ZUR MAXIMALEN TRÜBUNG

Abgemessene Mengen der neutralisierten Sulfatlösung werden, nachdem der unlösliche Rückstand abgetrennt worden ist, mit 0.02 *N* Bariumchloridlösung

Literatur S. 30.

titriert. Die Lösung befindet sich in einer optischen Absorptionszelle, die in ein photoelektrisches Colorimeter eingesetzt ist. Über der Zelle befindet sich eine Halbmikrobürette mit einem Gesamtinhalt von 25 ml, graduiert auf je 0.05 ml. Ein mechanischer Glasrührer taucht in die Lösung ein und sorgt bei der Titration für gleichmässige Verteilung des auftretenden Niederschlages.

Das Amperemeter des Colorimeters funktioniert als Endpunktsindikator.

Wir arbeiten mit dem Lange-Colorimeter bei Verwendung von blaugrünen Filtern.

Die Titration wird langsam und vorsichtig ausgeführt. Die Temperatur der Lösung soll 45-55° C betragen. Die Lösung enthält 40 Volumprozent Aethylalkohol. Der optimale pH-Bereich liegt zwischen 5.0-7.5. Bei auftretendem Niederschlag nimmt die Lichtdurchlässigkeit der Lösung ab, und der Zeiger des Amperemeters nimmt eine gleichmässige Bewegung an. Sobald der Zeiger stehen bleibt, also kein neuer Niederschlag mehr auftritt, wird der Hahn der Bürette geschlossen und aus dem Verbrauch an Reagenzlösung das Ergebnis errechnet.

Natürlich muss man eine empirische Korrektur einführen; sie beträgt bei uns —0.3 ml. Soviel wird übertitriert, bis man sich überzeugt hat, dass der Zeiger des Amperemeters stehen bleibt. Die durchschnittliche Fehlerbreite beträgt ± 5%.

Wenn keine für diesen Zweck geeignete Verschlussvorrichtung am Colorimeter zur Verfügung steht, arbeitet man zweckmässig in einem weitgehend verdunkelten Raum.

ARBEITSGANG

Eine eingewogene Menge des zu analysierenden Vulkanisates (Richtlinie: etwa 0.5-0.6 g bei Proben mit weniger als 1% S, 0.3-0.5 g bei über 1% S, 0.2-0.3 g bei über 2% S) wird in einen 100 ml-Weithalserlenmeyerkolben gegeben, 0.2 g Zinkoxyd, 20 ml Salpetersäure (1.40) und 25 ml Perchlorsäure nacheinander zugegeben und umgeschwenkt. Auf dem elektrischen Sandbade wird 15 Minuten lang mässig erwärmt und dann zu lebhaftem Sieden erhitzt. In etwa einer Stunde, wenn nur noch eine geringe Menge Flüssigkeit vorhanden ist, gibt man nach einigem Abkühlen eventuell noch einmal etwas Perchlorsäure zu, wenn noch Kohlenstoff da ist. Dann wird zur Trockne abgeraucht. Nach dem Abkühlen werden zu der hellen Salzkruste etwa 5 ml Salzsäure (1.19) zugesetzt und zur Trockne abgeraucht, und in diesem Zustand mindestens 15 Minuten bei grosser Hitze belassen.

Dann wird wieder abgekühlt, mit 30 ml Wasser aufgenommen und 1-2 ml etwa 1 *N* Salzsäure zulaufen lassen. Man erhitzt und schwenkt öfter um. Schliesslich wird der unlösliche Rückstand abfiltriert und das Filtrat mit Alkali soweit neutralisiert, bis sich auftretender Hydroxydniederschlag eben wieder löst. Nun wird die Lösung in einen 100 ml-Messkolben überführt und zur Marke aufgefüllt.

Literatur S. 30.

Zur Trübungstitration entnimmt man je 25-40 ml mit einer Pipette, fügt 40 ml Aethylalkohol zu und erhitzt auf etwa 60° C, giesst die Lösung in die Absorptionszelle ein und spült dann mit etwas Wasser das Gefäss aus, in dem vorher erwärmt wurde. Dann hat man also ein Gesamtvolumen von ca. 100 ml. Nun wird die Zelle in das Messgerät eingesetzt und Rührer und Bürette in Arbeitsstellung gebracht, worauf die Titration in der bereits beschriebenen Weise ausgeführt werden kann.

Optimaler Arbeitsbereich bei Verwendung des Lange-Colorimeters mit Blaugrünfilter ist ein Verbrauch von 5 bis 9 ml 0.02 N Bariumchloridlösung.

Ein geübter Analytiker kann ohne weiteres eine Fehlerbreite von ± 2% erreichen.

TABELLE I

Einige Resultate, wie sie mit dem angegebenen Verfahren gefunden wurden

Theoretischer Wert % S	% S gefunden	% Fehler
2.3	2.2	− 4
	2.2	− 4
1.5	1.6	+ 7
	1.4	− 7
1.8	1.7	− 5
	1.8	± 0

ZUSAMMENFASSUNG

Sulfat kann mit Bariumchloridlösung bis zur maximalen Trübung mit Hilfe eines photoelektrischen Colorimeters titriert werden. Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Gesamtschwefel in vulkanisierten Gummimischungen, die sich dieses Prinzips bedient, wurde beschrieben.

SUMMARY

The sulphate ion can be titrated with barium chloride solution to maximum turbidity with the help of a photoelectric colorimeter. A rapid method for the determination of total sulphur in vulcanized compounded rubber which utilizes this principle is described.

RÉSUMÉ

L'anion sulfurique peut être titré par une solution de chlorure de baryum, jusqu'au maximum d'intensité du trouble, à l'aide d'un colorimètre photoélectrique. L'auteur a établi, basée sur ce principe, une méthode de dosage rapide de soufre dans les caoutchoucs vulcanisés.

LITERATUR

[1] H. FREY, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 317.
[2] H. FREY, *Z. anal. Chem.*, 132 (1951) 276.
[3] H. FREY, *Anal Chim. Acta*, 5 (1951) 375.

Eingegangen den 10. März 1951

DOSAGE DES DIVERS COMPOSÉS DU ZINC (Zn MÉTAL, OXYDE, SULFURE, SULFATE, SILICATE, FERRITE ET ALUMINATE DE ZINC) PRÉSENTS DANS LES MINERAIS ZINCIFÈRES

par

E. FRENAY, R. COLLÉE ET H. GRODENT

Laboratoires de Métallurgie des métaux non ferreux, Université, Liège (Belgique)

INTRODUCTION

Au cours d'une étude* visant à préciser l'influence de certains facteurs sur la réductibilité des produits zincifères normalement traités par réduction, nous avons pu constater l'intérêt majeur qu'il y aurait à déterminer, dans ces produits, les teneurs en tous les composés de zinc (zinc métallique libre ou allié, oxyde, sulfure, sulfate, ferrite, silicate et alluminate de zinc).

L'analyse radiocristallographique semble être la méthode à choisir pour effectuer ces déterminations. Une étude est actuellement en cours dans les Laboratoires du C.N.R.M. (Section de Liège) en vue d'essayer d'obtenir, par cette voie, des déterminations quantitatives suffisamment précises.

Les résultats obtenus jusqu'à présent sont prometteurs mais la mise au point d'une méthode donnant des indications suffisamment précises s'avère devoir être d'assez longue durée. La nécessité dans laquelle nous étions placés d'obtenir plus rapidement des dosages précis nous a incités à essayer d'effectuer les déterminations dont il est question ci-dessus par les méthodes de la chimie analytique usuelle.

La seule documentation que nous ayons trouvée à cet égard consiste en deux mémoires de TAFEL ET SILLE[1]; dans lesquels ces auteurs donnent une méthode de séparation des divers constituants zincifères.

Dans cette méthode les divers constituants sont séparés par une succession de dissolutions sélectives et le zinc est dosé dans chacun des filtrats obtenus suivant le schéma ci-après:

1. attaque de l'échantillon à l'eau: mise en solution du sulfate de zinc;
2. attaque du résidu au chlorure d'ammonium-ammoniaque: mise en solution de l'oxyde de zinc et du zinc métallique;

---

* Etude de la Réductibilité des produits zincifères, recherche proposée par le Sous-Comité du zinc du Centre National de Recherches métallurgiques (C.N.R.M.), section de Liège et subsidiée par l'I.R.S.I.A.

Bibliographie p. 41.

3. attaque du résidu à l'acide acétique: mise en solution du silicate de zinc;
4. attaque du résidu par l'hydroxyde de sodium. Le ferrite de zinc se transforme en zincate sodique, mis en solution par l'eau;
5. le précipité résiduel est traité par l'acide chlorhydrique. Le zinc ainsi mis en solution est considéré comme provenant du sulfure de zinc.

Nous avons d'abord voulu vérifier la méthode en vue d'y introduire des mises en solution complémentaires permettant de séparer, outre les composés zincifères indiqués par les auteurs, l'aluminate de zinc et le zinc métallique allié au cuivre (laiton ferrugineux présent dans plusieurs des produits que nous devions étudier).

Les résultats que nous avons obtenus par l'application de cette méthode à des mélanges synthétiques de composés zincifères purs, ont été peu satisfaisants. Nous avons alors repris l'étude de la mise en solution de chacun des composés zincifères à séparer par les réactifs indiqués par TAFEL ET SILLE et nous avons constaté que:

1. le chlorure d'ammonium-ammoniaque utilisé par ces auteurs à chaud, pour dissoudre sélectivement l'oxyde de zinc, dissout, *même à froid*, du silicate de zinc;
2. l'acide acétique dissout le sulfure de zinc, à une vitesse non négligeable s'il s'agit du sulfure à l'état sous lequel il est présent dans les minerais, à une vitesse très grande (40% de celle de la mise en solution des silicates de zinc) s'il s'agit de sulfure de zinc fraîchement préparé. Cet acide acétique n'est donc pas un dissolvant sélectif des silicates de zinc.

Nous avons été conduits, alors, à mettre au point un processus d'analyse absolument nouveau.

NATURE DES COMPOSÉS ZINCIFÈRES UTILISÉS POUR L'ÉTUDE DE L'ACTION DES DIVERS RÉACTIFS ESSAYÉS

Pour déterminer s'il existe une possibilité de séparer les divers composés zincifères à doser par mise en solution successive de chacun d'eux, nous avons d'abord étudié l'effet de plusieurs réactifs sur chacun des composés zincifères pratiquement purs (pureté vérifiée par analyses chimique et radiocristallographique).

Les composés étudiés sont:

1. *Zinc métallique.* Zinc pur, en fil ou en poudre, débarrassé de l'oxyde de zinc.
2. *Oxyde de zinc.* Oxyde cachet argent, de la Vieille Montagne, produit pratiquement pur. Ce produit a été essayé tel qu'il se présente et après chauffage à 1200° suivi d'un refroidissement lent.
3. *Sulfure de zinc.* Nous avons étudié à la fois le sulfure de zinc préparé synthétiquement (précipitation d'une solution ammoniacale de sulfate de zinc par

Bibliographie p. 41.

l'hydrogène sulfuré ou attaque par le sulfure de sodium d'une solution de zincate sodique) et celui extrait mécaniquement des blendes crues.

4. *Silicate de zinc.* Nous avons étudié le comportement du silicate de zinc (2 $ZnO.SiO_2$), le seul dont la présence ait été constatée formellement par analyse radiocristallographique dans les minerais, les grillés et les supergrillés zincifères et les résidus de la réduction de ces produits. Nous avons fabriqué synthétiquement ce composé en chauffant un mélange de ZnO et de SiO_2 purs. Le mélange comprenait un excès de ZnO qui a été éliminé du produit final obtenu.

   Nous avons, de plus, étudié le comportement de willémite pure, sous l'état dans lequel nous l'avons reçue et après chauffage à 1200° suivi de refroidissement lent.
5. *Aluminate de zinc.* Nous n'avons pas pu nous procurer de la gahnite pure. Nous avons fabriqué l'aluminate de zinc par chauffage d'un mélange de Al_2O_3 et de ZnO purs.
6. *Ferrite de zinc.* Nous avons fabriqué ce composé par chauffage d'un mélange de ZnO et de Fe_2O_3 purs. Le composé obtenu est le métaferrite de zinc ($ZnO.Fe_2O_3$), le seul d'ailleurs dont la présence ait été constatée au cours de nombreuses études effectuées sur les minerais zincifères.
7. *Zinc métallique allié au cuivre.* Nous avons étudié le comportement vis-à-vis des réactifs essayés, de plusieurs laitons et en particulier des complexes Cu - Zn - Fe, en proportions variables, isolés du restant des résidus de réduction des minerais de zinc cuprifères.

DIFFICULTÉS RENCONTRÉES DANS LE CHOIX D'UN DISSOLVANT SÉLECTIF

La difficulté majeure que nous avons rencontrée a été le choix d'un dissolvant *absolument* sélectif du ZnO. Nous avons signalé plus haut que le chlorure ammonique ammoniacal ne remplissait pas cette condition.

Au cours de nombreuses expériences effectuées avec cette liqueur telle quelle ou légèrement modifiée, nous avons constaté *toujours* une mise en solution du silicate de zinc. Cette mise en solution est d'autant plus importante que la température de l'opération est plus élevée. Mais, même à froid, elle est loin d'être négligeable et les teneurs en ZnO et 2 $ZnO.SiO_2$ obtenues en faisant usage de ce réactif pour séparer ces composés sont toujours erronées.

Nous avons pensé alors à essayer l'acide ricinoléique, réactif utilisé par KROSSIN[2] pour dissoudre l'oxyde de plomb en solution alcoolique[2]. Ce réactif s'est révélé être absolument sélectif.

Nous avons opéré d'abord suivant le processus donné ci-après, processus basé sur celui utilisé par KROSSIN pour les minerais de plomb.

Porter l'acide ricinoléique au bain-marie jusqu'à obtention d'un liquide parfaitement limpide puis ajouter, petit à petit, en agitant constamment, la prise

Bibliographie p. 41.

d'échantillon à analyser (5 g). Après une dissolution avec agitation continue, au cours de laquelle la température est maintenue à 80 ou à 90°, ajouter au mélange acide ricinoléique-composé zincifère, de l'alcool méthylique pur. Laisser le mélange au bain-marie suffisamment longtemps pour que la mise en solution par l'alcool soit complète. Filtrer alors sur un entonnoir chauffé. Dans le filtrat, doser le zinc dissous lors de l'opération.

Tous les composés zincifères ont été traités par l'acide ricinoléique suivant ce processus et *seul* l'oxyde de zinc s'est dissous. Sur tous les autres composés, des opérations répétées ont toujours donné une mise en solution *nulle*.

L'acide ricinoléique est donc un dissolvant absolument sélectif de l'oxyde de zinc.

Malheureusement la durée de l'opération de mise en solution est assez longue et elle varie, dans des limites très larges, avec l'état physique sous lequel se trouve l'oxyde de zinc à mettre en solution.

De deux heures pour l'oxyde de zinc cachet argent dans son état original, elle passe à 8 heures pour cet oxyde ayant été préalablement chauffé à 1200° puis refroidi lentement et atteint 90 à 100 heures pour le ZnO tel qu'il se présente dans certains supergrillés (vitesses de mise en solution pour les produits broyés à 200 mesh).

En plus de sa variation due à l'état sous lequel se présente le ZnO, la vitesse de dissolution de ce composé est influencée par la finesse de l'échantillon à analyser et par la température.

Pour rendre la dissolution plus rapide, nous avons broyé les échantillons à analyser à 325 mesh (43 microns).

Quant à la température, elle devrait être maintenue la plus élevée possible. Malheureusement, à partir d'une température que nous n'avons pas pu repérer avec certitude mais qui est inférieure à 100°, l'acide ricinoléique se décompose.

Pour éviter cette éventuelle décomposition, nous avons effectué l'attaque de l'échantillon, non pas avec de l'acide ricinoléique pur mais avec un mélange d'acide ricinoléique et d'alcool méthylique. L'erlenmeyer contenant le mélange est surmonté d'un réfrigérant de Liebig et l'alcool condensé retombe dans le vase.

La température est ainsi automatiquement maintenue aux environs de 66°. Si on veut opérer à température plus élevée, on remplace l'alcool méthylique par l'alcool éthylique (78°).

La durée de l'opération par ce mode opératoire est assez longue quand l'oxyde de zinc est difficilement soluble (cas des supergrillés).

Pour réduire cette durée nous avons, dans ce cas, opéré par dissolutions successives d'une durée de 3 heures. Après chaque mise en solution, le résidu est attaqué par des réactifs frais. La durée de l'opération est ainsi réduite mais la consommation de réactifs est notablement augmentée.

Bibliographie p. 41.

QUELQUES INDICATIONS SOMMAIRES SUR LE COMPORTEMENT DU SULFURE DE ZINC

Le comportement du sulfure de zinc est essentiellement différent suivant que l'on a affaire à ce composé (blende ou würtzite) tel qu'il se présente dans les minerais ou tel qu'il se présente quand il vient d'être préparé. Sous cette dernière forme, par exemple, il est assez facilement dissous par les cyanures alcalins qui sont absolument sans action sur les sulfures tels qu'on les trouve dans les minerais.

La méthode de séparation à trouver devait évidemment pouvoir être appliquée quel que fut l'état du sulfure de zinc.

Nous avons vérifié que, quel que fut cet état, le ZnS était complètement solubilisé par le nitrate d'argent en solution très concentrée (attaque pendant 8 heures à 100°). Dans les mêmes conditions, le nitrate d'argent est sans action sur les ferrites, silicates et aluminates de zinc, mais il attaque le zinc allié au cuivre. Nous verrons d'ailleurs par la suite, que nous avons mis ce fait à profit pour mettre en solution ce zinc allié au cuivre: dans ce cas, contrairement à ce qui vient d'être signalé pour la mise en solution du sulfure de zinc, la dissolution du zinc n'est rapide qu'avec des solutions *très* diluées de nitrate d'argent (solutions à 5%).

Nous n'avons pas trouvé la possibilité de séparer sélectivement le zinc métallique allié *avant* le ZnS et, de ce fait, nous avons dû rejeter l'utilisation du nitrate d'argent pour la réalisation de la séparation du sulfure de zinc. Nous avons alors envisagé d'obtenir cette séparation par transformation intégrale de ZnS en $ZnSO_4$. L'oxydation au perhydrol, réalisée à 60°, permet d'obtenir cette transformation: *tout* le ZnS est transformé en sulfate. Nous avons vérifié que, jamais, dans ces conditions, l'oxydation du ZnS ne donnait lieu à la formation de ZnO.

Le sulfate de zinc provenant de l'oxydation du sulfure de zinc est mis en solution par l'eau. Dans la même solution se retrouvent évidemment les sulfates solubles, produits lors de l'oxydation par le perhydrol de sulfures autres que celui de zinc.

ÉTUDE SOMMAIRE DE L'ACTION DE QUELQUES RÉACTIFS UTILISÉS

Nous ne pouvons pas, quel que soit l'intérêt qu'elles présenteraient éventuellement, indiquer toutes les observations que nous avons faites au cours des essais d'orientation.

Nous nous bornerons uniquement à énoncer brièvement les résultats qui, finalement, ont déterminé le choix et l'ordre d'application des divers réactifs.

Ceux-ci, nous l'avons vérifié méticuleusement, sont absolument sélectifs quand ils sont utilisés — c'est important — aux concentrations et aux températures indiquées.

Quand les températures sont spécifiées, il importe de les respecter scrupuleusement: nous avons pu constater que des écarts faibles amenaient dans certains cas des modifications non négligeables des résultats.

Les températures indiquées sont celles d'un récipient d'eau (bain-marie) dans

Bibliographie p. 41.

lequel sont plongés les vases contenant la matière à traiter et le dissolvant. Le niveau de remplissage du vase est toujours inférieur d'au moins 2 cm à celui de l'eau maintenue à température constante, dans laquelle plonge le vase.

Les divers réactifs finalement utilisés pour réaliser les séparations sont mentionnés ci-après avec leurs effets sur les divers composés zincifères.

1. *Eau chaude* (60°). Mise en solution du sulfate de zinc — sans action sur les autres composés.
2. *Acide ricinoléique.* $C_{18}H_{34}O_3$, poids spécifique à 20°: 0.925. A les propriétés d'un acide non saturé et d'un acide-alcool.
   Avec l'oxyde de zinc, forme des sels solubles dans l'alcool.
   Sans action sur les autres composés de zinc, y compris le zinc métallique.
3. *Perhydrol.* (H_2O_2 à 30%) *pur*, en particulier *exempt d'acides*. Par des attaques répétées d'une durée de 1 heure et à la température de 60°, transforme le zinc métallique *libre* en ZnO et le ZnS en $ZnSO_4$.
   Sans action, dans ces conditions, sur les autres composés zincifères, même sur le Zn métallique allié au cuivre.
4. *Nitrate d'argent.* (solution à 5%). A 100°, mise en solution totale du zinc métallique libre ou allié. Dans ces conditions, mise en solution très faible du zinc se trouvant à l'état de sulfure de zinc et action nulle sur les silicate, ferrite et aluminate de zinc. Il est donc nécessaire pour doser le zinc allié au cuivre par mise en solution de ce zinc par le nitrate d'argent, de séparer le sulfure de zinc préalablement à cette opération.
5. *Acide sulfurique N/10.* A 20°, avec agitation continue, mise en solution totale du zinc métallique libre ou allié, d'oxyde de zinc et du silicate de zinc. Dans les mêmes conditions, mise en solution partielle du sulfure de zinc et action nulle sur les ferrite et aluminate de zinc.
   Pour doser le silicate de zinc en utilisant ce dissolvant (mise en solution beaucoup plus rapide que par l'acide acétique), il faut que soient enlevés au préalable l'oxyde de zinc, le zinc métallique libre ou allié au cuivre et le sulfure de zinc.
6. *Acide chlorhydrique.* L'attaque à chaleur douce pendant 30 min, puis à l'ebullition amène en solution le zinc de tous les composés sauf celui de l'aluminate de zinc.
   Dans les résidus ne comprenant plus que les ferrite et aluminate de zinc, ce solvant sera utilisé pour mettre en solution le zinc des ferrites.
7. *Bisulfate de potassium.* Utilisé pour rendre soluble, après fusion, l'aluminate de zinc, inattaqué par les réactifs précédents.

DESCRIPTION SUCCINCTE DE LA MÉTHODE D'ANALYSE

A. *Remarques préliminaires*

1. *Dosage du zinc dans les solutions*

Rappelons que la méthode consiste en principe à dissoudre sélectivement et successivement chacun des composés zincifères dont on veut déterminer la teneur dans la matière à analyser.

Le zinc est dosé dans chacun des filtrats obtenus successivement par le mode opératoire courant le plus approprié (procédé SCHAFFNER — titrage au ferrocyanure — polarographie — électrolyse, etc. . . . .). Les précautions usuelles (séparation préalable du cuivre, du fer, etc. . . .) doivent évidemment être prises.

En ce qui concerne le zinc de l'oxyde de zinc, mis en solution alcoolique après attaque à l'acide ricinoléique, il faut, en plus, tenir compte de la présence d'acide gras dans les solutions.

Nous avons, dans ces solutions, dosé le zinc par voie électrolytique et par voie chimique.

a. *voie électrolytique*. Le précipité de zinc obtenu par l'électrolyse de la solution neutralisée par l'hydroxyde de sodium (électrolyse opérée sur une solution à teneur faible en zinc, la dilution est donc souvent nécessaire) est souillé par des matières grasses. La teneur en zinc ne peut donc pas être obtenue directement, par pesée du dépôt cathodique. Ce dépôt doit être redissous par l'acide chlorhydrique et, dans la solution obtenue, le zinc est dosé par titrimétrie.

b. *voie chimique*. Dans le filtrat bouillant, les sulfures sont précipités par addition d'un excès de solution bouillante de sulfure de sodium à 20%. Laisser déposer au bain-marie: la liqueur surnageante doit être parfaitement limpide. Filtrer. Lorsque tout le précipité est sur le filtre, trouer celui-ci et à l'aide d'un peu d'eau chaude (pissette), faire tomber la majeure partie du précipité dans un vase propre placé sous l'entonnoir. Dissoudre ensuite le précipité restant sur le filtre avec de l'acide chlorhydrique à 25-30% puis finalement laver à fond à l'eau chaude. Chauffer alors pour dissoudre l'ensemble du précipité, filtrer à nouveau, puis laver. La matière grasse qui imprégnait le précipité des sulfures reste sur la filtre. Dans le filtrat, après précipitation préalable des métaux des groupes de l'As, Ag et Cd (par H_2S), puis, après élimination complète de l'hydrogène sulfuré suivi de celle du fer par oxydation et précipitation par l'ammoniaque, on dose le zinc par titrimétrie.

La méthode chimique est plus pratique que la méthode électrolytique et donne des résultats équivalents, hormis le cas de très faibles teneurs en zinc dans le filtrat. Dans ce cas, les résultats obtenus par la méthode chimique avec dosage final par polarographie sont au moins aussi précis que ceux obtenus par électrolyse.

2. *Durée des opérations de mise en solution*

Les réactifs utilisés sont absolument sélectifs: chacun d'eux amène en solution *un seul* composé zincifère parmi ceux qui sont encore présents dans la matière au moment de leur utilisation.

Mais il est impossible, pour plusieurs d'entre eux, de déterminer, même d'une

Bibliographie p. 41.

façon approximative, la durée que doit avoir leur action. Cette durée dépend, dans plusieurs cas, de l'état physique sous lequel se trouve le composé amené en solution.

Les durées que nous indiquerons dans l'exposé de la méthode, seront, de ce fait, toujours approximatives.

En réalité, pour obtenir des résultats précis, il est nécessaire de vérifier que chacune des attaques successives soit effectivement terminée. Le seul mode opératoire donnant une assurance formelle à cet égard est celui du „blanc" final. Nous avons pu constater qu'il est indispensable de prendre cette précaution si l'on veut obtenir des résultats précis.

B. *Description succincte du mode opératoire*

Prise d'essai: 5 g (poids sec) broyé à 325 mesh

1. *Dosage du $ZnSO_4$*

La prise d'essai est attaquée pendant 30 min. dans 300 ml d'eau à 60°. Filtrer, puis laver, d'abord par l'eau à 60° puis par l'alcool chaud (pour sécher le résidu très vite et à basse température: le résidu, pour être attaqué par l'acide ricinoléique, doit être absolument exempt d'eau).

La filtration donne un filtrat dans lequel on dose le zinc (correspondant au $ZnSO_4$ présent dans la prise d'essai) et un résidu R_1.

2. *Dosage du ZnO*

Au résidu R_1, introduit dans un petit erlenmeyer de 200 à 250 ml, ajouter 8 à 10 ml d'alcool méthylique et agiter. Après cette opération, ajouter 60 g d'acide ricinoléique chaud (45 à 50°) et rendre le tout homogène par agitation.

Adapter alors à l'erlemeyer un réfrigérant Liebig et chauffer l'erlenmeyer, avec précaution au début (soubresauts), jusqu'à l'ébullition.

On peut alors chauffer sans précautions spéciales: les vapeurs d'alcool, condensées, retombent dans le vase et maintiennent la constance de la température.

A la fin de l'attaque, dont la durée est variable, laisser refroidir quelque peu, ajouter 100 ml d'alcool chaud, agiter, filtrer sur filtre chauffé, puis laver à l'alcool chaud.

La durée de l'attaque pour les supergrillés est élevée. En principe, nous avons constaté *qu'en moyenne*, il fallait, pour ces produits, quatre attaques successives de 8 heures (avec réactifs frais pour chacune de ces opérations). Pour les résidus des réductions des supergrillés, une attaque de 3 heures suffit souvent.

La filtration donne un filtrat dans lequel on dose le zinc (correspondant au ZnO présent dans la prise d'essai) et un résidu R_2.

3. *Dosage du ZnS*

Le résidu R_2 est mis dans un bécher de forme haute, recouvert d'un verre

Bibliographie p. 41.

de montre troué. Ajouter 95 ml de perhydrol pur et, avec agitation continue, maintenir pendant une heure à 60°. Interrompre après une heure parce que, à ce moment, le perhydrol restant n'est plus très actif.

Répéter cette opération autant de fois qu'il est nécessaire (en général 3 attaques d'une heure suffisent).

Au cours de ces 3 opérations successives, ZnS est transformé en $ZnSO_4$ et le zinc métallique *libre* en ZnO. Les autres composés zincifères ne sont pas attaqués.

La filtration donne un filtrat dans lequel on dose le zinc ($ZnSO_4$ venant de la transformation de ZnS) correspondant au *ZnS* présent dans la prise d'essai et un résidu R_3.

4. *Dosage du zinc métallique libre*

Lors de l'attaque au perhydrol, le zinc métallique libre a été oxydé en ZnO. Nous ne pouvons pas contrôler formellement si cette transformation est totale puisque l'attaque au perhydrol est arrêtée quand il ne se forme plus de $ZnSO_4$ (contrôle par l'absence de zinc supplémentaire entrant en solution). Nous avons verifié, toutefois, que la poudre de zinc était intégralement transformée en oxyde par deux attaques successives au perhydrol dans les conditions indiquées plus haut. Et, toujours, nous avons dû faire 3 attaques pour obtenir la transformation totale de ZnS en $ZnSO_4$. Il est donc très probable que, dans ces conditions, tout le zinc libre soit transformé en oxyde.

Dans tous les échantillons que nous avons eu à analyser, la teneur en zinc libre était d'ailleurs *très* faible (nulle dans la majorité des cas).

ZnO, formé par l'oxydation du Zn métallique, est mis en solution par attaque pendant 3 heures à l'acide ricinoléique, suivant le processus indiqué au 2°. En fait, dans tous les cas que nous avons eu à considérer, une attaque de 2 heures était plus que suffisante.

La filtration donne un filtrat dans lequel on dose le zinc (Zn métallique libre de la prise d'essai) et un résidu R_4.

5. *Dosage du zinc métallique allié au cuivre*

Attaquer le résidu R_4, avec agitation continue, pendant 2 heures à 100° dans 300 ml d'une solution de nitrate d'argent à 5%.

La filtration donne un résidu R_5 et un filtrat dans lequel, après élimination du nitrate d'argent et des métaux autres que le zinc (Cu, etc. . . .), on dose Zn (correspondant au zinc métallique allié de la prise d'essai).

6. *Dosage du silicate de zinc* (2 $ZnO.SiO_2$)

Attaquer le résidu R_5 par 1250 ml H_2SO_4 1/10 *N* à 20° environ (température ambiante). Durée de l'attaque: 2 heures.

Bibliographie p. 41.

La filtration donne un filtrat dans lequel on dose Zn (correspondant au zinc présent sous forme de silicate de zinc dans la prise d'essai) et un résidu R_6.

7. *Dosage du ferrite de zinc* ($ZnO.Fe_2O_3$)

Attaquer le résidu R_6 par 35 à 40 ml HCl concentré, d'abord à douce chaleur pendant un demi-heure, puis à l'ébullition.

Reprendre par de l'eau, filtrer et laver.

Dans le filtrat on dose Zn (correspondant au zinc présent sous forme de ferrite de zinc dans la prise d'essai) et un résidu R_7.

8. *Dosage de l'aluminate de zinc* ($ZnO.Al_2O_3$)

Fusion du résidu R_7 dans un creuset en platine, avec 35 à 40 g de bisulfate de potassium.

Après refroidissement, faire bouillir jusqu'à dissolution puis filtrer. Doser Zn dans le filtrat.

QUELQUES CONSIDÉRATIONS D'ORDRE GÉNÉRAL RELATIVES À LA PRÉCISION DES RÉSULTATS OBTENUS

Les résultats obtenus lors de la mise au point de la méthode d'analyse en opérant sur des mélanges synthétiques de divers composés zincifères avec de la gangue et du graphite ont montré que la précision obtenue par la méthode proposée est très grande.

Les séparations, si les indications mentionnées sont scrupuleusement respectées, sont quantitatives. La seule cause d'imprécision résulte de la nécessité d'opérer sept ou huit dosages successifs de zinc par les méthodes usuelles dont on connait le degré de précision.

L'inconvénient principal de la méthode est la durée nécessitée pour obtenir une analyse complète. On peut réduire cette durée — très notablement dans certains cas — en mettant en solution l'oxyde de zinc par le chlorure d'ammonium-ammoniaque. L'utilisation de ce réactif, généralement considéré — mais à tort — comme étant un dissolvant sélectif de l'oxyde de zinc, donne des teneurs en ZnO trop élevées et des teneurs en silicate de zinc trop faibles. Il est évidemment contre-indiqué d'utiliser une méthode d'analyse conduisant à l'obtention systématique de résultats erronés.

Une méthode d'analyse radiocristallographique donnant des résultats *suffisamment précis* serait évidemment d'application beaucoup plus pratique.

Certains indices montrent qu'il n'est pas utopique d'envisager une possibilité normale de succès dans cette voie: les études de mise au point restant à faire semblent cependant devoir être longues et difficiles.

***

Bibliographie p. 41.

La méthode d'analyse décrite dans cet article a été imaginée par le premier signataire de ces lignes et a été mise au point sous sa direction. Les premiers essais (vérifications des principes directeurs) ont été effectués par les Services Universitaires (M. Collée) et la mise au point définitive de la méthode, qui a demandé un travail très long et minutieux, a été effectuée par M. Grodent.

RÉSUMÉ

Les auteurs décrivent sommairement la méthode qu'ils ont mise au point pour déterminer quantitativement les teneurs de produits zincifères complexes en les divers composés de zinc.

En principe, la méthode consiste à dissoudre sélectivement et successivement ces divers composés zincifères et, par les méthodes usuelles, à doser le zinc dans chacun des filtrats successifs obtenus.

SUMMARY

A short description is given of the method worked out by the authors for the quantitative determination of various zinc compounds in complex products containing zinc.

The principle of the method consists in the selective and successive dissolution of the different zinc compounds and determination, by the usual methods, of the zinc in each of the filtrates thus obtained.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser geben eine kurze Beschreibung der Methode, welche sie zur quantitativen Bestimmung der verschiedenen Zinkverbindungen in komplexen zinkhaltigen Produkten ausgearbeitet haben.

Die Methode besteht in Prinzip darin, dass man die verschiedenen zinkhaltigen Verbindungen selektiv und nach einander löst und dann, mit Hilfe der üblichen Methoden, das Zink in jedem der so erhaltenen Filtrate bestimmt.

REFERENCES

[1] V. Tapel et G. Sille, *Z. angew. Chem.*, 43 (1930) 948; 44 (1931) 792.
[2] E. Krossin, *Z. Erzgerbau und Metallhüttenwesen*, Sept. 1948.

Reçu le 19 mars 1951

DESICCATOR DATA

by

G. FREDERICK SMITH, D. N. BERNHART, AND V. R. WIEDERKEHR

Noyes Chemical Laboratoires, University of Illinois
Urbana, Illinois (U.S.A.)

A study dealing with the dehydrating efficiency of laboratory desiccators has been made by BOOTH AND MCINTYRE[1]. The desiccants employed were barium oxide (BaO), phosphorus pentoxide (P_2O_5), calcium chloride ($CaCl_2$), and sulfuric acid (H_2SO_4). The time required for a large, 7-8 litre desiccator and desiccant, to completely dehydrate the air within, starting with air saturated with water vapor at ordinary laboratory temperature, was determined. The time interval found was in excess of 90 minutes. There was no essential preference in favor of any above listed desiccant.

The description of the apparatus employed and the explanation of the experimental technique, was adequate to justify the conclusions drawn from the experiments as described.

The findings of BOOTH AND MCINTYRE in their study[1] are, however, not acceptable to the experienced analyst. In consideration of the kinetic theory of gases and the known affinity of the desiccants tested to absorb water, the results reported[1] are completely untenable.

It is the purpose of the present work to repeat the study of BOOTH AND MCINTYRE using an entirely different technique. In place of the determination of the decrease in pressure with absorption of water vapor as applied by BOOTH AND MCINTYRE, a direct determination of residual moisture with the desiccator at stated time intervals was employed. The results thus obtained restore to the desiccator its deserved rating as an entirely adequate working tool. This conclusion from the report of BOOTH AND MCINTYRE had been almost completely dispelled.

Drying Agents Employed. Anhydrous magnesium perchlorate ($Mg(ClO_4)_2$), barium oxide (BaO), calcium chloride ($CaCl_2$), and Drierite (calcium sulfate hemihydrate) were selected as desiccants.

Apparatus Used. The desiccators were Pyrex, vacuum type with external sleeve with standard taper and exhaust tubular, size C, of 160 mm inside diameter and overall height 255 mm, and size D, of 240 mm inside diameter and overall height of 340 mm. The respective volumes were approximately 3000 and 7500 ml including the space provided by the convex lid.

---

[1] BOOTH AND MCINTYRE, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, (1936) 148.

Turner absorption tubes (87 mm tall and 40 mm wide at the base) charged with anhydrous magnesium perchlorate were used to measure the water vapor retained by the desiccator at any stated time interval.

A 5000 ml gas sampling flask with two stop cock tubulars for evacuation and for gas displacement fused in place.

An efficient mechanical vacuum pump capable of attaining a pressure of at least 0.001 mm and differential mercury manometer gauge were used.

All glass tubular connections except those leading to the weighed Turner tube were of the ball and socket type.

A double bore capillary sampling tube to serve as a rate adjuster tubular to implement gas sampling under reduced pressure aspiration was employed.

The schematic drawing of the apparatus is not given under the assumption that its description as given is adequate. The description of the experimental procedure employed is a further clarification.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The desiccator was provided with 115 g of desiccant and evacuated together with the gas sampling bottle to a vacuum of 0.1 mm of mercury or less. The gas sampling flask was then closed off and the desiccator opened to admit the moist air of the laboratory, and the time noted. At the expiration of a given time interval the desiccator was opened to the 5 litre evacuated sampling bottle and the pressure allowed to equalize. A few seconds only was required for this operation. The residual water vapor in the air of the sampling bottle was then determined.

For the determination of the water vapor in the gas sampling bottle, the air was pumped out of the flask through a weighed Turner tube of anhydrous magnesium perchlorate until the pressure in the system was again a small fraction of a mm. The Turner tube was then allowed to come to atmospheric pressure through the admission of bone dry air and weighed using as a tare weight an identical Turner tube and the necessery small total of additional balancing weights.

The use of anhydrous magnesium perchlorate as desiccant in the absorption of residual moisture sampled in the evacuated 5 litre gas holder is seen to be justified as shown in the data of Table I. No water vapor is shown to have escaped absorption by the anhydrous magnesium perchlorate as shown by its passage over P_2O_5.

The use of anhydrous magnesium perchlorate as desiccant gave the performance shown from the results in triplicate as given in the data of Table II. Additional results for the various desiccants are given in Tables III and IV.

INTERPRETATION OF EXPERIMENTAL DATA

Desiccators, contrary to the conclusions of BOOTH AND MCINTYRE, are not inefficient laboratory dehydration equipment. The proper use of laboratory desiccators at ordinary laboratory air humidities, with opening to the air at

TABLE I

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE EFFICIENCY OF MOISTURE ABSORPTION UNDER VACUUM GAS DISPLACEMENT

Relative Humidity of Air %	Turner Tube Wt at Start Tare + g	Turner Tube Wt + H_2O Tare + g	Water Vapor Found mg	Second Turner Tube witd P_2O_5 at Start Tare + g	Second Turner Tube with P_2O_5 and H_2O Tare + g	Water Vapor Unabsorbed by $Mg(ClO_4)_2$ mg
45	0.2605	0.3105	50.0	—	—	
,,	0.3105	0.3606	50.1	—	—	
,,	0.3606	0.4106	50.0	—	—	
,,	0.4106	0.4606	50.0	—	—	
,,	0.4606	0.5106	50.0	—	—	
38	0.1642	0.2122	48.0	0.6235	0.6235	0.0
,,	0.2122	0.2603	48.1	0.6235	0.6235	0.0
,,	0.2603	0.3083	48.0	0.6235	0.6235	0.0
,,	0.3083	0.3563	48.0	0.6235	0.6235	0.0

TABLE II

TIME RATE OF ABSORPTION OF MOISTURE IN 3000 ml DESICCATOR BY ANHYDROUS MAGNESIUM PERCHLORATE

Relative Humidity of Air %	Turner Tube Wt at Start Tare + g	Turner Tube Wt + H_2O Tare + g	Residual Water Vapor Found				H_2O Absorption Efficiency %
			Time 0.5 min mg	Time 5 min mg	Time 7.5 min mg	H_2O Blank No Desiccant mg	
45	2.4672	2.4721	4.9	—	—	—	61.1
	2.4721	2.4771	5.0	—	—	—	60.3
	2.4771	2.4780	4.9	—	—	—	61.0
	2.4666	2.4668	—	0.2	—	—	98.4
	2.4668	2.4670	—	0.2	—	—	98.4
	2.4670	2.4672	—	0.2	—	—	98.4
	2.4670	2.4670	—	—	0.0	—	100.0
	2.4670	2.4670	—	—	0.0	—	100.0
	2.4670	2.4670	—	—	0.0	—	100.0
	2.4288	2.4414	—	—	—	12.6	
	2.4414	2.4540	—	—	—	12.6	
	2.4540	2.4666	—	—	—	12.6	

TABLE III

TIME RATE OF ABSORPTION OF MOISTURE IN 3000 ml DESICCATOR USING BARIUM OXIDE, ANHYDROUS CALCIUM CHLORIDE AND CALCIUM SULFATE HEMI-HYDRATE

Relative Humidity %	Desiccant	Water Vapor Blank mg	Residual Water Vapor in mg					Absorption Efficiency in %				
			Time 0.5 min	Time 5.0 min	Time 7.0 min	Time 10.0 min	Time 25.0 min	0.5 min	5.0 min	7.0 min	10.0 min	25.0 min
43	Barium Oxide	12.2	7.3	0.2	0.0	0.0	—	42.5	98.4	100	100	—
40	Calcium Chloride	10.8	4.1	0.5	—	0.4	0.4	62.0	95.0	—	96.0	96.0
62	$CaSO_4.1/2\ H_2O$	17.5	12.3	1.0	0.7	0.1	—	29.7	94.3	96.0	99.0	—

TABLE IV

TIME RATE OF ABSORPTION OF MOISTURE IN 7500 ml DESICCATOR USING $Mg(ClO_4)_2$, BaO, $CaCl_2$, AND $CaSO_4.1/2H_2O$

Relative Humidity %	Desiccant	Water Vapor Blank mg	Residual Water Vapor in mg Time in minutes					Absorption Efficiency in % Time in minutes				
			0.5	5.0	10.0	15.0	20.0	0.5	5.0	10.0	15.0	20.0
75	$Mg(ClO_4)_2$	34.4	21.0	1.7	0.7	0.0	—	40.2	95.0	98.0	100	—
42	BaO	17.5	11.1	5.1	1.4	1.0	0.6	36.0	70.9	92.0	94.3	96.6
55	$CaCl_2$	28.8	11.0	2.0	1.4	0.5	—	61.8	93.1	95.2	98.6	—
55	$CaSO_2.1/2H_2O$	25.2	15.5	3.5	2.5	1.0	0.0	38.5	86.1	90.0	96.0	100

short intervals only, re-establishes a bone dry condition to the air contained therein promptly if suitable desiccants are employed.

Anhydrous magnesium perchlorate, barium oxide, calcium sulfate hemihydrate and, to a lesser extent anhydrous calcium chloride, are adequate as desiccator drying agents. The use of a moderate-size desiccator with a moderate amount of desiccant (125 g or more) provides for the establishment of a bone dry atmosphere in less than from 7.5 to 15 minutes in all cases except with anhydrous calcium chloride. These data assume complete displacement of the air in the desiccator when it is opened to laboratory air of ordinary humidity. Since as ordinarily employed desiccators are only opened momentarily it may be logically assumed that the required time interval for desiccation is much less than that experimentally attained in proving the point as described. Anhydrous calcium chloride, while incapable of producing a bone dry condition, is rapid in action and absorbs very nearly all (96%), of the water vapor in 15 minutes.

For large size desiccators the dehydration efficiency is not materially less rapid or less thorough.

The stigma of inefficiency formerly placed upon the laboratory desiccator as an efficient item of analytical equipment has been refuted. Modern desiccator designs were used in this investigation.

SUMMARY

The time rate of dehydration of air in laboratory desiccators has been determined by direct measurement of residual moisture at given time intervals. Using the commonly employed desiccants $Mg(ClO_4)_2$, BaO, and $CaSO_4.1/2\ H_2O$ a 3000 ml desiccator produces a bone dry atmosphere within 7.5 to 15 minutes. Anhydrous calcium chloride was found to be rapid in reaction but not quite 100 per cent. efficient. In large desiccators the time rate of dehydration is but slightly reduced.

RÉSUMÉ

La vitesse de déshydration de l'air dans les dessicateurs de laboratoire a été déterminée, par dosage direct de l'humidité, à des temps déterminés. On peut obtenir une atmosphère sèche, dans un dessicateur de 3 litres, au bout de 7.5 à 15 minutes, en utilisant les déshydratants usuels: $Mg(ClO_4)_2$, BaO, et $CaSO_4.1/2H_2O$. Le chlorure de calcium anhydre réagit rapidement, mais il n'est pas 100% efficace. Dans des grands dessicateurs, la vitesse de déshydratation est légèrement plus faible.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Trocknungsgeschwindigkeit der Luft in Laboratoriumsexsiccatoren wurde durch direkte Messung des Feuchtigkeitsgehaltes in gegebenen Zeitabständen bestimmt. Mit gewöhnlichen Trocknungsmitteln $Mg(ClO_4)_2$, BaO und $CaSO_4.1/2H_2O$ erhält man in einem Exsiccator von 3000 ml Inhalt in 7.5 bis 15 Minuten eine vollkommen trockene Atmosphäre. Es wurde festgestellt, dass wasserfreies Calciumchlorid sehr rach aber nicht 100% wirksam ist. In grossen Exsiccatoren ist die Trocknungsgeschwindigkeit nur um ein weniges kürzer.

Received August 27th, 1951

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES
LVI. DOSAGE DU CUIVRE*

par

YVETTE MARIN ET CLÉMENT DUVAL**

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Dans le présent travail, nous avons effectué l'étude thermogravimétrique des précipités où l'on engage le cuivre pour le doser pondéralement. Chemin faisant, nous avons trouvé de nombreux faits nouveaux en chimie minérale pure, découvert des procédés de dosage automatique et rectifié des erreurs assez graves. Simultanément, nous avons mené de front une étude critique des meilleurs procédés.

Il existe beaucoup trop de méthodes de dosage gravimétrique du cuivre. Nous en avons essayé près de 70. Notre étude thermogravimétrique et critique a montré qu'une douzaine seulement de ces méthodes étaient acceptables et valables dans tous les cas pratiques. Nous n'avons pas craint cependant d'en allonger la liste, car nous nous sommes trouvés en face de données nouvelles et intéressantes. En effet, le complexe interne fourni par le cuivre et le cupferron est l'un des plus stables — sinon le plus — que l'on connaisse. On peut alors peser ce cupferronate sans le détruire en oxyde, ce qui améliore considérablement le facteur analytique. Nous pouvons en dire autant de l'emploi du néocupferron.

Les nombreuses méthodes que nous proposons de laisser de côté (sulfure cuivrique, dithiocarbonate, nitroprussiate, acide oxalique, acide amino-3 naphtoïque, α-nitroso β-naphtylamine, β-nitroso α-naphtylamine, pipéronal-oxime, nitrobenzimidazole, dicyandiamidine, thiocyanate et benzidine, thiocyanate et tolidine, thiocyanate et *o*-anisidine, thiocyanate et α-naphtylamine, etc.) nous paraissent incorrectes, soit parce que non quantitatives, soit parce que les formules attribuées par leurs auteurs aux précipités ne sont pas exactes, soit enfin parce que la courbe de thermolyse relative aux précipités ne présente aucun palier horizontal.

Une dizaine de méthodes ne méritent que le rang de méthodes de séparation. Les précipités qui en découlent doivent être converties en l'une des formes étudiées plus bas. Cependant, leurs auteurs n'ont pas toujours fait l'étude complète nécessaire. Ils ont pu généraliser aussi trop hâtivement des résultas excellents obtenus avec le cobalt et surtout avec le nickel.

---

* Pour LV (Tellure), voir U.M. DOAN ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 569.

** Une partie de ce travail a été présentée comme Diplôme d'Études supérieures par Mlle YVETTE MARIN, à la Faculté des Sciences de Paris, le 29 novembre 1949.

Bibliographie p. 79/80.

Nous avons particulièrement étudié le sort du sulfure cuivreux par chauffage et nous croyons être les premiers à remarquer qu'il fournit alors de l'oxyde cuivrique de même composition centésimale, après formation et destruction de sulfate de cuivre intermédiaire. L'erreur, purement fortuite, résulte du fait que le poids atomique du soufre est le double de celui de l'oxygène. L'iodure cuivreux se transforme en oxyde cuivrique à une température bien plus basse que celle trouvée dans la littérature chimique, de sorte que les constantes physiques de cet iodure nous paraissent erronées. Quelques précipités à base de thiocyanate cuivrique ont été trouvés exempts de matière organique, leurs auteurs n'en ayant fait sans aucun doute qu'une analyse incomplète. Toutefois, on peut tirer de ces erreurs, une bonne méthode de préparation de ce thiocyanate cuivrique qui était une curiosité de laboratoire.

Il nous est apparu également un certain nombre de faits nouveaux touchant à l'oxydation du cuivre métallique. Précipité par électrolyse ou par le fer, il s'oxyde directement par chauffage en oxyde cuivrique, mais, s'il provient d'une réduction par l'hydrazine, il donne d'abord de l'oxyde cuivreux. Nous avons trouvé aussi des différences très notables dans la température d'oxydation commençante des diverses variétés de cuivre, comme le montre le tableau:

Cuivre déposé par	Température commençante d'oxydation
Électrolyse	67°
Fer	103°
Formaldéhyde	140°
Hydrazine	97°
Acide hypophosphoreux	194°

Ces températures font conclure que les états de division de ces diverses variétés sont très différents; les modes de chauffage étaient naturellement les mêmes au cours de ces essais.

Non moins intéressante est l'action sur un sel de cuivre, des différents corps basiques. En ce qui touche les méthodes préconisées en analyse, cette action se résume ainsi:

Précipitant	Corps formé
Potasse ou soude	Pas d'hydroxyde
Ammoniaque	$2\ CuO.H_2O$
Carbonate de sodium	Pas d'hydroxyde
Morpholine	$CuO.2H_2O$
Hexaméthylène tétramine	$CuO.2H_2O$

Bibliographie p. 79/80.

Nous avons adopté l'ordre suivant pour cette étude:

1 Précipitation sous forme de cuivre métallique: a) par électrolyse, b) par le fer, c) par le formaldéhyde et le sel de Seignette, d) par l'hydrazine, e) par l'acide hypophosphoreux, f) par l'aluminium,
2 Précipitation par l'hydroxylamine,
3 „ „ l'arsénite de sodium,
4 „ „ l'ammoniaque,
5 „ „ la potasse,
6 „ „ le carbonate de sodium,
7 „ „ la morpholine,
8 „ „ l'hexaméthylène tétramine,
9 „ „ l'eau oxygénée et le saccharose,
10 „ „ un iodure,
11 „ „ un iodate,
12 „ en sulfure: a) par l'hydrogène sulfuré, b) par l'acide thioacétique, c) par le thio-acétamide, d) par un thiosulfate,
13 „ par l'acide sulfurique,
14 „ „ le sulfate d'hydrazinium,
15 „ „ le dithiocarbonate,
16 „ „ un thiocyanate,
17 „ „ le nitroprussiate de sodium,
18 „ „ le sel de Reinecke,
19 „ „ un oxalate,
20 „ „ l'acétone-dioxalate d'éthyle,
21 „ „ l'aldéhyde salicylique,
22 „ „ l'acide benzoïque et l'hexaméthylène tétramine,
23 „ „ l'acide anthranilique,
24 „ „ l'acide bromo-5 anthranilique,
25 „ „ l'acide amino-3 naphtoïque,
26 „ „ l'acide quinaldinique,
27 „ „ l'acide benzo-5,6 quinaldinique,
28 „ „ le cupferron,
29 „ „ le néocupferron,
30 „ „ la N-benzoyl-phénylhydroxylamine,
31 „ „ l'α-nitroso β-naphtol,
32 „ „ l'α-nitroso β-naphtylamine,
33 „ „ la β-nitroso α-naphtylamine,
34 „ „ la salicylaldoxime,
35 „ „ la benzoïnoxime,
36 „ „ la pipéronaloxime,
37 „ „ l'oxine,
38 „ „ la dichloro-5,7 oxine,

39 Précipitation par la dibromo-5,7 oxine,
40 „ „ la sulfo-5 oxine,
41 „ „ l'acide quinoléine-carboxylique-8,
42 „ „ le sulfate de biguanide,
43 „ „ le thionalide,
44 „ „ le mercaptobenzothiazole,
45 „ „ le benzotriazole,
46 „ „ le nitrobenzimidazole,
47 „ „ la dicyandiamidine,
48 „ „ la dimine,
49 „ „ le bichromate et la pyridine,
50 „ „ le mercuriiodure et l'éthylènediamine,
51 „ „ le mercuriiodure et la propylènediamine,
52 „ „ le mercuriiodure et l'*o*-phénylènediamine,
53 „ „ le thiocyanate et la pyridine,
54 „ „ le thiocyanate et l'*iso*quinoléine,
55 „ „ le thiocyanate et la benzidine,
56 „ „ le thiocyanate et la tolidine,
57 „ „ le thiocyanate et l'*o,o'*-dianisidine,
58 „ „ le thiocyanate et l'*α*-naphtylamine,
59 „ „ la chloro-2 méthoxy-7 thiol-5 acridine.

Nous avons aussi contrôlé nos résultats avec ceux d'une étude critique par P. E. Wenger et C. Cimerman[73].

Comme la plupart des réactifs utilisés dans cette étude ne se trouvent pas présentement dans le commerce, il nous est particulièrement agréable de remercier les personnalités suivantes qui ont mis avec empressement leur collection située souvent au-delà des mers, à notre disposition, ou effectué quelques synthèses organiques particulièrement délicates. Notre témoignage va particulièrement à Mme Herrmann-Gurfinkel (Bruxelles), Mlle J. Sadet (Paris), MM. Majumdar (Calcutta), Chabrier (Paris), Strafford (Manchester), Okač (Brno), Naves (Genève), Rumpf (Paris), Schwarzenbach (Zürich), Nutten (Birmingham), Hoste (Gand) et Rosin (Rahway, N. J.).

1. *Pesée sous forme de cuivre métallique*

a) *Cuivre électrolytique.* Il est de pratique courante de sécher la cathode en treillis de platine, dans la flamme du gaz et aussi de la flamber après immersion dans l'alcool. On pouvait se demander si une telle pratique n'était pas susceptible d'oxyder le cuivre récemment déposé. En se servant comme cathode d'une petite capsule de platine pouvant s'adapter sur l'anneau de la thermobalance, nous déposons préalablement sur la paroi intérieure de cette capsule une couche de cuivre électrolytique, à partir d'une solution sulfurique de sulfate de cuivre[1] et en opérant avec un courant de 0.3 A sous 4 V. Après rinçage avec l'eau et l'alcool, la petite capsule fut chauffée progressivement dans le four. On constate que son poids reste bien constant jusqu'à 67° (Fig. 1); après quoi, il augmente régulièrement par formation d'oxyde tandis que la teinte vire du rouge saumon au noir. En conclusion pratique, après immersion dans l'alcool, il faut maintenir la cathode dans une étuve au-dessous de 67°. Le gain observé dans le cas de notre enregistrement est 20 mg sur 100 mg à 255°.

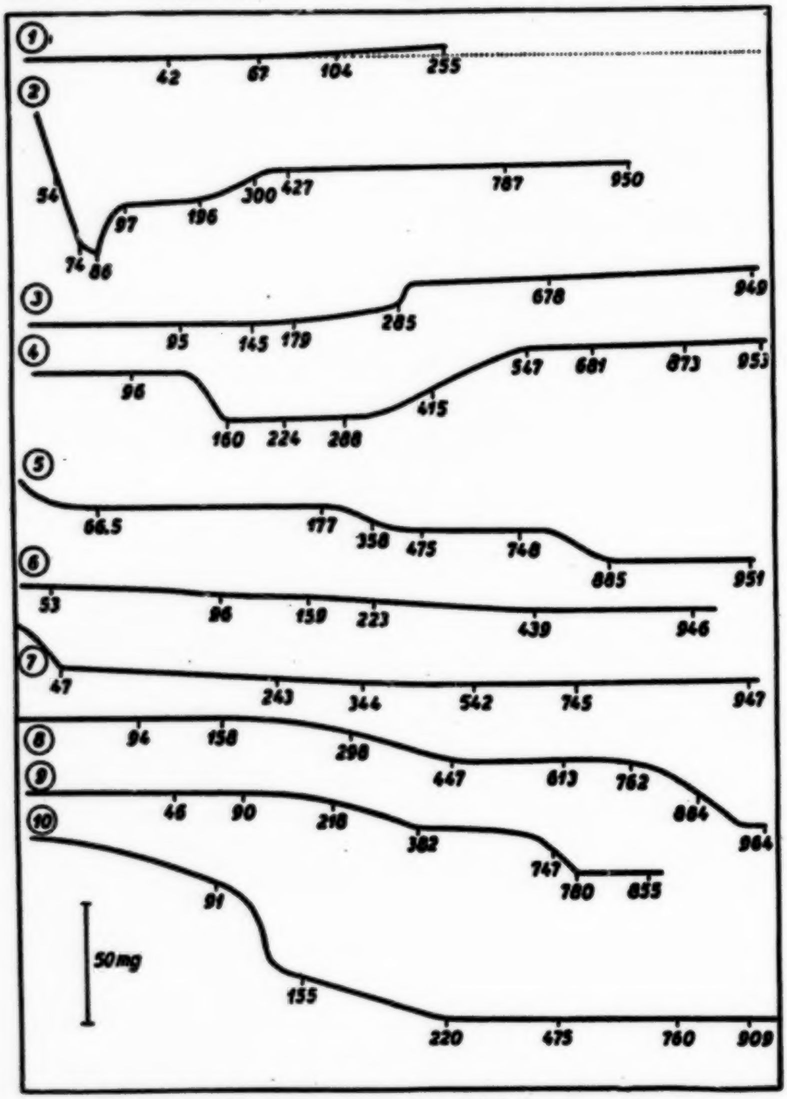
b) Précipitation par le fer. La précipitation s'est effectué suivant les indications de FUCHS[2]; la courbe enregistrée — non reproduite — est identique à la précédente et montre que le cuivre obtenu s'oxyde à partir de 103°.

c) Par le formaldéhyde et le sel de Seignette. Pour éviter toute manipulation inutile, la précipitation du cuivre a lieu dans une capsule de platine s'adaptant sur l'anneau de la thermobalance, en suivant les indications de HARTWAGNER ET DE HERSCH[3]. Le cuivre métallique obtenu est relativement stable et son oxydation ne commence guère que vers 140°; la courbe tracée est encore analogue à celle de la Fig. 1.

d) Par l'hydrazine. Nous avons suivi le mode opératoire donné par JANNASCH ET BIEDERMANN[4], précipitant radicalement le cuivre; il ne faut pas confondre ce procédé avec la méthode au sulfate d'hydrazinium étudiée ci-dessous au 14°; le dépôt obtenu est rouge-brun et ne retient qu'un peu d'eau de lavage qui est évacuée assez rapidement jusqu'à 74°, comme l'indique la courbe de la Fig. 2, mais, sous cette forme précipitée, le métal est particulièrement oxydable. Le fait est d'ailleurs général si l'on se sert d'hydrazine pour obtenir des métaux réduits. L'estimation sous forme de dosage automatique est parfaitement recommandable. On admet couramment que le cuivre chauffé se convertit en oxyde CuO. Il nous est possible de présenter ici un fait nouveau. A 97°, comme l'indique la courbe, le degré d'oxydation jusqu'à la valence 1 est atteint; autrement dit, le métal précipité est converti en oxyde rouge Cu_2O, mais, comme ce dernier n'est pas dans sa zone de stabilité, il va s'oxyder progressivement et la montée sera très lente jusqu'à 787°. Au-dessus de cette température, on tombe sur le palier de l'oxyde cuivrique CuO. Si l'on continuait le chauffage au-dessus de 1050°, on observerait le retour à l'oxyde Cu_2O. A notre avis, la formation de ce dernier vers 100° peut s'expliquer par la présence dans le cuivre réduit d'un peu d'hydrogène occlus qui échappe à l'analyse par rayons X mais qui serait capable de réduire la couche d'oxyde CuO initialement formée. L'hydrogène ayant disparu sous forme d'eau, l'oxydation peut alors se poursuivre. Le cuivre précipité et lavé ne retient pas d'hydrazine décelable par les essais à la touche.

e) Par l'acide hypophosphoreux. L'obtention du cuivre à l'aide d'une solution d'acide hypophosphoreux à 25%, se réalise comme l'indique DALLIMORE[5]. La courbe correspondante (analogue à celle de la Fig. 1) reste horizontale jusqu'à 194°, puis, l'oxydation se manifeste très rapidement. Déjà à 478°, on constate que 150 mg de cuivre gagnent 16.5 mg d'oxygène (poids théorique: 41 mg).

f) *Par l'aluminium*. Nous n'avons pu reproduire l'expérience de G. E. PERKINS[6] avec des feuilles d'aluminium de différentes puretés, à moins d'ajouter un métal auxiliaire comme le fer. La décoloration complète de la liqueur analysée n'a jamais pu être observée. Si l'on prolonge pendant trop longtemps l'expérience, le métal se souille d'hydroxyde de cuivre.



Courbes de thermolyse des dérivés du cuivre:
Fig. 1. Cuivre électrolytique; Fig. 2. Cuivre par l'hydrazine; Fig. 3. Oxyde cuivreux par l'hydroxylamine; Fig. 4. par l'arsénite de sodium; Fig. 5. Hydroxyde par l'ammoniaque; Fig. 6. par la potasse; Fig. 7. par le carbonate de sodium; Fig. 8. par la morpholine; Fig. 9. par l'hexaméthylène tétramine; Fig. 10. par l'eau oxygénée et le saccharose.

Bibliographie p. 79/80.

2. *Précipitation par l'hydroxylamine*

Nous avons adopté la méthode de BAYER[7] à l'aide du chlorure d'hydroxylammonium, en milieu alcalin. Le précipité rouge-brun formé n'adhère pas aux parois des vases de verre, se filtre bien sur creuset No 4 et conduit à la courbe de pyrolyse très simple de la Fig. 3. Nous y voyons que l'oxyde cuivreux est stable jusqu'à 145° et peut alors se peser après séchage, au-dessous de cette température; le palier horizontal correspondant peut aussi servir pour le dosage automatique du cuivre. Au-dessus de 145°, l'oxydation se poursuit d'abord lentement jusqu'à 179°, rapidement vers 285°, pour s'achever pratiquement vers 350°; le palier horizontal de l'oxyde cuivrique CuO s'observe alors dès cette température.

3. *Précipitation par l'arsénite de sodium*

Le précipité vert clair obtenu suivant la technique de REICHARD[8] étant soumis à l'expérience de thermolyse, conduit à la courbe représentée sur la Fig. 4. Il est stable jusqu'à 110° en donnant l'oxyde cuivreux Cu_2O qui montre un palier horizontal allant de 150° à 288°. Ce corps s'oxyde lentement lorsqu'on continue le chauffage et à 547°, on arrive au nouveau palier horizontal correspondant à l'oxyde CuO. La méthode paraît moins intéressante que la précédente.

4. *Précipitation par l'ammoniaque*

En faisant bouillir la solution de sulfate de cuivre à doser, avec de l'ammoniaque, il se forme, d'après VAUBEL[9] un oxyde brun, cristallisé, facile à filtrer. Une ébullition pendant une heure est nécessaire pour que la précipitation soit complète et il faut laver le dépôt avec de l'eau légèrement ammoniacale. Le précipité adhère quelque peu au verre. La courbe enregistrée (Fig. 5) nous montre trois paliers horizontaux parallèles. L'un s'étend de 66° à 170° et correspond à la formule $CuO.Cu(OH)_2$; le second, de 475° à 748° s'accorde avec la formule $3CuO.Cu(OH)_2$ déjà signalée par SABATIER. Le troisième palier commence à 865°; c'est le domaine de l'oxyde cuivrique CuO.

5. *Précipitation par la potasse*

Le mode opératoire très connu est celui du *Traité de chimie analytique* de TREADWELL. Il est facile de voir sur l'enregistrement de la Fig. 6 que le corps apparu ne présente pas de palier. Le mélange formé étant chauffé, abandonne de l'eau jusqu'à 439° et au-dessus de cette température, se manifeste le palier horizontal relatif à l'oxyde noir CuO. L'allure de la courbe de déshydratation indique que l'eau retenue n'est pas simplement de l'eau de mouillage, mais qu'elle est partiellement combinée. Cependant, la conclusion pratique, annoncée

Bibliographie p. 79/80.

plus haut dans les généralités subsiste: une base forte ne permet pas l'obtention de l'hydroxyde cuivrique, conclusion valable également pour d'autres hydroxydes métalliques.

6. *Précipitation par le carbonate de sodium*

La précipitation du sulfate de cuivre, à l'ébullition, par le carbonate de sodium, suivant GIBBS[10] conduit à l'oxyde noir CuO, lequel est sec, d'après la courbe de la Fig. 7 à partir de 344°, température à laquelle commence un palier bien horizontal s'étendant au-delà de 947°. Il est donc impossible d'obtenir un hydroxyde de cuivre avec le carbonate de sodium ou tout autre carbonate alcalin.

7. *Précipitation par la morpholine*

La précipitation du sulfate de cuivre à doser, par la solution aqueuse de morpholine, selon le mode opératoire de MALOWAN[11], donne un précipité bleu clair dont la formule s'accord avec $Cu(OH)_2.H_2O$, hydroxyde déjà connu. La courbe de la Fig. 8 montre que celui-ci est bien stable jusqu'à 158°; il perd alors lentement de l'eau jusqu'à 447°, conduisant à un nouvel hydrate de formule approximative $5\ Cu(OH)_2.H_2O$, stable de 447° à 762° et fournissant un palier horizontal entre ces deux températures. De 762° à 920°, on observe une nouvelle perte d'eau et l'on arrive alors à l'oxyde noir CuO.

8. *Précipitation par l'hexaméthylène tétramine*

Cette réaction s'effectue suivant le mémoire de HEMMELER[12] et le précipité bleu formé a conduit à la courbe très simple de la Fig. 9. On y voit que l'hydroxyde $Cu(OH)_2.H_2O$ donne un palier horizontal jusqu'à 90°. Nous proposons la méthode: a) pour préparer cet hydroxyde monohydraté en toute certitude, b) pour effectuer le dosage automatique du cuivre. Jusqu'à 400°, on observe le départ approximatif d'une molécule d'eau et l'on tombe sur un nouvel hydrate de poids moléculaire 100, donc un peu plus riche en eau que l'hydroxyde habituel $Cu(OH)_2$. Enfin, ce dernier perd le reste de son eau de 563° à 780° où commence la palier bien horizontal de l'oxyde CuO.

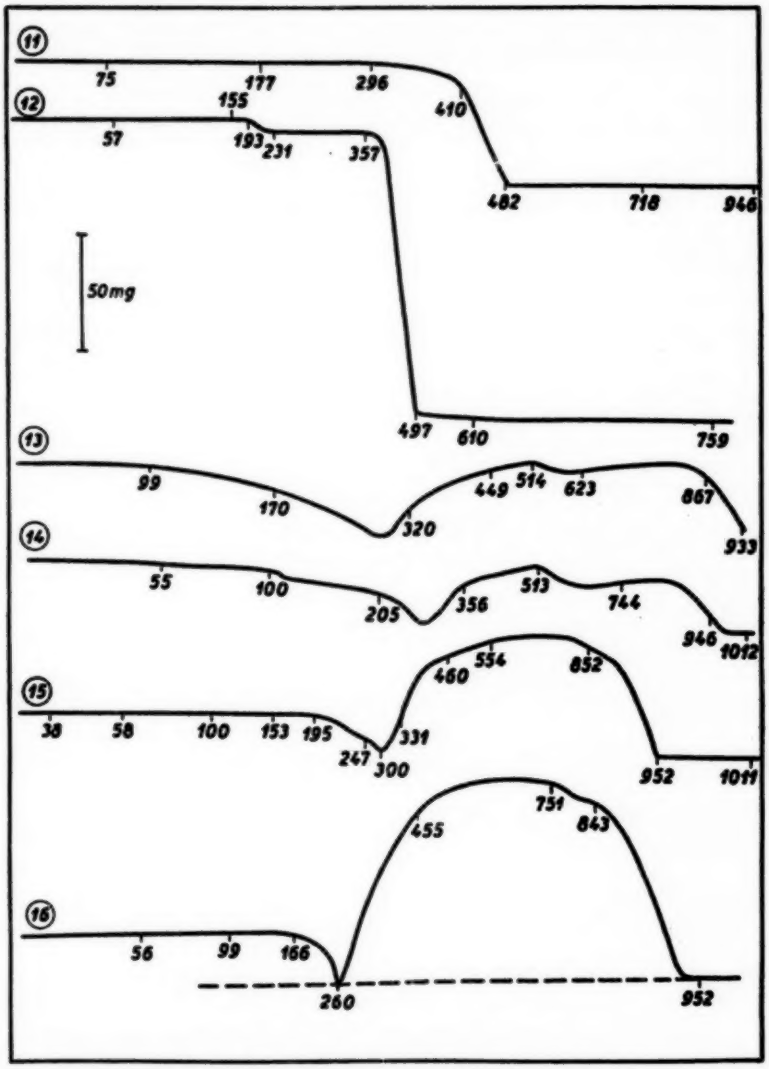
9. *Précipitation par l'eau oxygénée et le saccharose*

Suivant le mode opératoire de JANNASCH ET ROUTALA[13], il se forme un précipité vert émeraude de peroxyde hydraté hypothétique. Comme le montre la courbe de la Fig. 10, ce précipité se détruit dès la température ordinaire en fournissant l'oxyde cuivreux Cu_2O à partir de 220°; puis, celui-ci s'oxyde lentement et l'oxyde cuivrique s'obtient progressivement si l'on maintient le creuset vers 960°.

Bibliographie p. 79/80.

10. *Précipitation en iodure cuivreux*

La solution du sel de cuivre à doser est additionnée de gaz sulfureux, puis, d'iodure de potassium, selon le mode opératoire de PISANI[14] qui conseille de sécher à 110-120° le précipité apparu. La courbe enregistrée (Fig. 11) montre que cet iodure est stable jusqu'à 296°; il perd alors assez rapidement de l'iode et gagne de l'oxygène; au-dessus de 482°, se présente le palier horizontal correspondant à l'oxyde cuivrique CuO.



Courbes de thermolyse des dérivés du cuivre:
Fig. 11. Iodure cuivreux; Fig. 12. Iodate cuivrique; Fig. 13. Sulfure par l'hydrogène sulfuré; Fig. 14. par l'acide thioacétique; Fig. 15. par le thioacétamide; Fig. 16. par un thiosulfate.

Bibliographie p. 79/80.

Les températures de fusion 628°, d'ébullition 772°, de transformation allotropique 402°, fournies dans la littérature, la courbe enregistrée indique que l'iodure (chauffé dans l'air) a cessé d'exister.

11. *Précipitation en iodate cuivrique*

L'iodate cuivrique $(IO_3)_2Cu.H_2O$ est précipité à l'aide d'acide iodique et d'éthanol, en suivant le mode opératoire de RIEGLER[15] qui conseille de maintenir le sel pendant 24 heures dans le dessiccateur. La courbe enregistrée avec ce corps (Fig. 12) indique un gain très net d'oxygène depuis la température ordinaire jusqu'à 193°, avec formation superficielle probable de periodate comme cela a déjà été signalé dans d'autres circonstances chez les nitrates, chromates, chlorates, bromates, etc. Le gain peut atteindre 6 mg sur 300 mg; on ne peut donc pas peser le cuivre sous forme d'iodate monohydraté. Entre 193° et 210°, la molécule d'eau de constitution s'échappe, puis, de cette température, et jusqu'à 352°, s'étend un palier bien horizontal correspondant à l'iodate anhydre $(IO_3)_2Cu$, palier que nous proposons pour effectuer le dosage automatique du cuivre. Le départ d'iode et d'oxygène se produit alors brusquement et à 497°, la courbe change brusquement de direction et le résidu tend lentement vers la composition CuO, oxyde que l'on pourrait peser à partir de 650°.

12. *Précipitation en sulfure*

a) *Par l'hydrogène sulfuré.* On recommande habituellement de traiter le sulfure cuivrique précipité par un courant d'hydrogène sulfuré, dans un courant d'hydrogène, au creuset de ROSE. La construction de la thermobalance ne permettait pas jusqu'ici de travailler dans un gaz autre que l'air. La courbe de la Fig. 13 indique que dans ces conditions, le sulfure cuivrique perd du soufre combiné surtout à partir de 100°; le sulfure cuivreux déjà partiellement oxydé donne un minimum visible vers 300°. L'oxydation en sulfate se manifeste alors et, à 950° tout le sulfate n'est pas encore décomposé. Ce fait avait déjà été signalé dans le traité classique de TREADWELL. La pesée de l'oxyde issu du sulfate donne toujours des nombres trop forts.

b) *Par l'acide thioacétique.* La précipitation s'est effectuée conformément aux données de SCHIFF ET TARUGI[68]; il faut avoir soin de filtrer sur papier et non sur creuset fritté et de terminer le lavage par deux portions d'alcool pour éliminer le plus possible l'excès d'acide thioacétique dont l'odeur est si tenace et si désagréable. La courbe de chauffage obtenue (Fig. 14) ressemble beaucoup à la précédente. Il est impossible de prendre en considération la pesée du sulfure cuivreux ou du sulfure cuivrique. Vers 1012°, on peut espérer obtenir un poids à peu près correct pour l'oxyde CuO résultant de la dissociation du sulfate transitoirement formé. La méthode n'est cependant pas recommandable.

Bibliographie p. 79/80.

c) *Par le thioacétamide.* Quoique FLASCHKA ET JAKOBLJEVICH[74] ne semblent pas recommander l'usage de ce corps pour le dosage gravimétrique du cuivre, nous avons soumis à la thermolyse le sulfure formé entre le thioacétamide et le sulfate de cuivre. La courbe tracée (Fig. 15) diffère des deux précédentes par la présence d'un palier horizontal jusqu'à 195°; le reste de la courbe est alors sensiblement identique. En calculant, à partir de l'oxyde de cuivre formé au-dessus de 952°, on arrive, pour le palier horizontal initial à une composition voisine de CuS, avec 1/75 seulement de sulfure Cu_2S. Le minimum accusé à 300° correspond à ce dernier sulfure sensiblement pur, non encore oxydé, pour une raison qui va apparaître ci-dessous. L'usage du thio-acétamide est beaucoup moins désagréable que celui de l'acide thioacétique; si, comme FLASCHKA ET JAKOBLJEVICH, nous ne le recommandons pas pour une gravimétrie directe du cuivre, il ne faut pas perdre de vue que ce thioacétamide peut servir à obtenir les deux sulfures de cuivre dans un état de pureté relativement grand.

d) *Par un thiosulfate.* Pour effectuer l'opération, GIRARD[16] indique de porter au-dessus de 80° un mélange du sel de cuivre à doser avec un excès de thiosulfate de sodium. Dans ces conditions, il se forme du sulfure cuivreux $Cu_2S = 159$ et du soufre. La courbe de la Fig. 16 indique que ce soufre disparaît par chauffage et qu'à 260° on obtient ce sulfure cuivreux pur (parfois avec un léger commencement d'oxydation) autrement dit, le minimum est un peu au-dessus de la droite en pointillé. Si l'on poursuit le chauffage, une oxydation plus complète se manifeste, le produit devenant grisâtre, mélange d'oxyde cuivrique noir et de sulfate de cuivre anhydre blanc:

$$Cu_2S + {}^5/_2 O_2 = CuO + SO_4Cu,$$

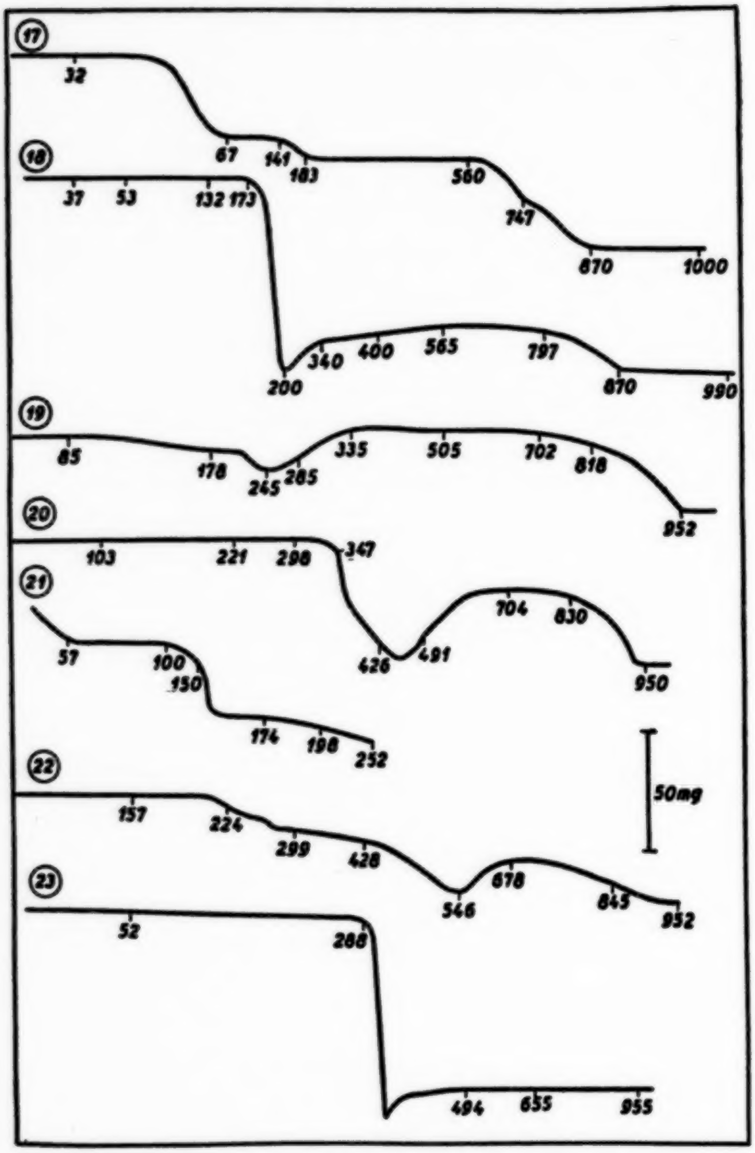
puis, le sulfate de cuivre se dissocie:

$$SO_4Cu = SO_3 + CuO;$$

le résidu à 952° est donc un ensemble CuO + CuO = 159 que a le même poids moléculaire que le sulfure cuivreux initial; c'est ce qui a fait dire que la méthode était très exacte; cependant, on ne pèse pas du sulfure cuivreux; le résidu ne contient absolument pas de soufre. Il faut effectuer la calcination à 950° et faire les calculs avec l'oxyde CuO.

13. *Pesée en sulfate cuivrique*

Le cuivre contenu dans de nombreuses matières minérales et organiques peut être transformé en sulfate. Ce sel, supposé cristallisé, perd progressivement 4 molécules d'eau jusqu'à 67°. A cette température commence un palier parfaitement horizontal qui s'étend jusqu'à 141° (Fig. 17) et qui correspond au monohydrate. Celui-ci, à son tour, perd intégralement son eau d'une manière régulière. Il ne nous a jamais été possible de mettre le semi-hydrate en évidence par la moindre petite encoche sur la courbe. Le domaine d'existence du sel anhydre s'étend de 183° à 560°. Ces deux paliers parfaitement parallèles peuvent servir au dosage automatique du cuivre. Si l'on poursuit le chauffage, on observe un départ très lent de gaz sulfureux et d'oxygène qui modifie l'allure de la courbe à 747°, température à laquelle apparaît le sulfate basique jaune d'or $SO_3.2CuO$ déjà signalé, marqué d'ailleurs sur toutes les courbes précédentes relatives au sulfure cuivreux. Enfin, vers 870°, se manifeste un nouveau palier horizontal; c'est le domaine de l'oxyde cuivrique CuO.



Courbes de thermolyse des dérivés du cuivre:
Fig. 17. Sulfate cuivrique; Fig. 18. Sulfate de cuivre et d'hydrazinium; Fig. 19. Dithiocarbonate; Fig. 20. Thiocyanate; Fig. 21. Nitroprussiate; Fig. 22. Reineckate; Fig. 23. Oxalate.

Bibliographie p. 79/80.

14. *Précipitation par le sulfate d'hydrazinium*

Le précipité de formule $SO_4Cu.SO_4(N_2H_5)_2$ apparaît d'après REICHINSTEIN[62], à partir d'une solution de sulfate de cuivre qui se trouve complètement décolorée; le précipité se dépose et filtre admirablement bien; la courbe (Fig. 18) qui lui correspond offre d'abord un palier bien horizontal jusqu'à 132-133°. Ce palier est proposé pour le dosage automatique du cuivre. A partir de ce point, l'hydrazine se détruit brusquement, réduisant une partie du sulfate de cuivre restant; on retrouve en effet, après 200° la cloche caractéristique des courbes du sulfure, puis, la dissociation du sulfate de cuivre et l'apparition de l'oxyde, comme dans le cas précédent, à 870°. Cette méthode est remarquable à tous égards, mais le sel de cuivre à doser doit être neutre et sous forme de sulfate.

15. *Précipitation par le dithiocarbonate d'ammonium*

La préparation du réactif $O = C(SNH_4)_2$, réalisée suivant VOGTHERR[18] conduit à un mélange. Sous l'action d'un sel de cuivre, on obtient également un mélange, d'après KLEIN[18], lequel, chauffé sans précautions spéciales dans l'air donne du sulfure cuivreux vers 245°; puis, celui-ci s'oxyde partiellement en sulfate et l'on arrive à l'oxyde CuO au-dessus de 970°. Cette méthode n'est pas du tout recommandable (Fig. 19).

16. *Précipitation par un thiocyanate*

La précipitation du thiocyanate cuivreux SCNCu a été effectuée à froid selon les données de KOLTHOFF ET VAN DER MEENE[19]. En général, les auteurs ne semblent pas préconiser la pesée directe de ce thiocyanate; ils préfèrent le transformer en oxyde CuO et en sulfate SO_4Cu. La courbe de thermolyse correspondante (Fig. 20) indique que le thiocyanate cuivreux est stable jusqu'à 300°; le palier qui lui correspond n'est pas tout à fait horizontal, mais s'élève très légèrement. Le gain d'oxygène est inférieur à 1/150. Au-dessus de 300°, la décomposition avec dégagement de soufre et de cyanogène s'opère et l'on trouve un minimum à 440° qui satisfait à la formule Cu_2S; puis, nous retombons sur la courbe donnée plus haut à propos du thiosulfate, c'est-à-dire, l'oxydation en un mélange CuO + SO_4Cu; enfin, vers 950°, on aboutit à l'oxyde noir CuO. Dans cette expérience, il n'est jamais question du thiocyanate cuivrique; nous allons voir plus loin, une opération mettant simplement ce sel en évidence.

17. *Précipitation par le nitroprussiate de sodium*

Le précipité de formule $[FeNO(CN)_5]Cu$ préparé et lavé suivant les indications de VOTOCEK ET PAZOUREK[22] doit être séché, d'après ces auteurs, à 110°. Toutefois, la courbe de thermolyse (Fig. 21) indique qu'à 100° déjà, le sel perd des produits gazeux. Nous recommandons de ne pas dépasser 90°. Quoique le palier correspondant soit horizontal, il est difficile de proposer ce dosage pour la technique automatique car le précipité traverse les filtres. Le reste de la courbe est peu intéressant pour l'analyse; il est relatif à un mélange de carbures de fer et de cuivre.

18. *Précipitation par le sel de Reinecke*

La séparation est effectuée conformément au mémoire de MAHR[21] et le stannochlorure de potassium nécessaire est préparé comme l'indique VOYATZAKIS[22]. Nous trouvons 16.64% de cuivre dans le précipité et non 16.36% en admettant la formule $[Cr(CNS)_4(NH_3)_2]\ Cu = 381.5$. Le reineckate de cuivre donne un palier horizontal s'étendant jusqu'à 157° (Fig. 22). MAHR indique de le sécher à 110°; on obtient aussi très bien le poids constant après lavage avec l'alcool et l'éther.

La destruction de ce complexe est naturellement compliquée comme on le voit sur la courbe 22. Le résidu est formé de chromite de cuivre vert Cr_2O_4Cu et de sulfure SCu, l'ensemble ayant pour "poids moléculaire" 327 (lu sur le graphique: 328.3). La moitié du cuivre s'est transformée en sulfate entre 546° et 952°, avec maximum à 678°.

19. *Précipitation à l'état d'oxalate cuivrique*

Nous avons opéré comme l'indique BORNEMANN[23] en traitant à l'ébullition une solution neutre d'un sel de cuivre par l'acide oxalique. D'accord avec A. CLASSEN, la précipitation paraît incomplète[23] et le précipité se montre très difficile à laver. La courbe tracée avec lui (Fig. 23) montre qu'après déshydratation, l'oxalate anhydre C_2O_4Cu est stable de 100 à 270°. A 288°, il se décompose brusquement, mais la réaction n'a pas lieu suivant:

$$C_2O_4Cu = CO + CO_2 + CuO;$$

on aboutit à l'oxyde cuivreux Cu_2O, sans doute à cause de la présence de l'oxyde de carbone réducteur; il faut écrire d'une manière plus conforme aux faits:

$$2\,C_2O_4Cu = CO + 3\,CO_2 + Cu_2O,$$

mais, cet oxyde cuivreux n'est pas dans sa zone de stabilité et il se réoxyde très rapidement; à partir de 494°, on est en présence de l'oxyde noir CuO dont le palier horizontal, dans son ensemble, n'est pas rigoureusement linéaire. Il paraît y avoir un maximum de poids à peine marqué vers 655°. La méthode n'est pas à recommander.

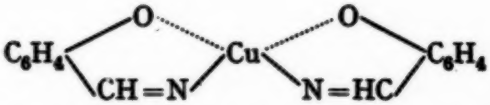
Bibliographie p. 79/80.

20. *Précipitation par l'acétone dioxalate d'éthyle*

Jilek et Lukas[71] indiquent de sécher à 105° le précipité de formule $CuC_{11}H_{12}O_7$ ou de le détruire et de peser en oxyde CuO. La courbe de la Fig. 24 relative à ce précipité indique qu'il ne conserve la formule précédente que jusqu'à 84°; il perd ensuite progressivement du poids pour se détruire brusquement vers 240-250°. Le résidu à 283° est constitué par l'oxyde CuO pur. La méthode n'est donc pas à recommander étant donnée la difficulté de préparation du réactif.

21. *Précipitation par l'aldéhyde salicylique*

La précipitation s'est effectuée en milieu ammoniacal suivant la méthode de Duke[24], de façon à réaliser un produit vert auquel nous croyons pouvoir donner la formule:



de poids moléculaire 301.5 (calculé sur le graphique 302). Ce composé est stable jusqu'à 105° comme le montre la courbe de thermolyse (Fig. 25); le palier n'est pas tout à fait horizontal; le gain de poids atteint sensiblement 1 mg sur 148 mg de substance analysée; après quoi, le complexe se détruit de manière assez compliquée et, au-dessus de 780°, on arrive au palier de l'oxyde de cuivre CuO. Nous croyons devoir laisser cette méthode de côté.

22. *Précipitation par l'acide benzoïque et l'hexaméthylène tétramine*

Le précipité de formule 3 $(C_6H_5\text{-}CO_2)_2Cu.(CH_2)_6N_4$, formé d'après Ripan[25], puis Dick[26] conduit à un palier horizontal jusqu'à 60°; après quoi, s'observe une destruction brusque et le résidu de la calcination est un mélange d'oxyde de cuivre noir et de carbonate basique vert clair (Fig. 26). Ce résidu ne peut donc être pris en considération pour l'analyse. Nous proposons d'abandonner cette méthode.

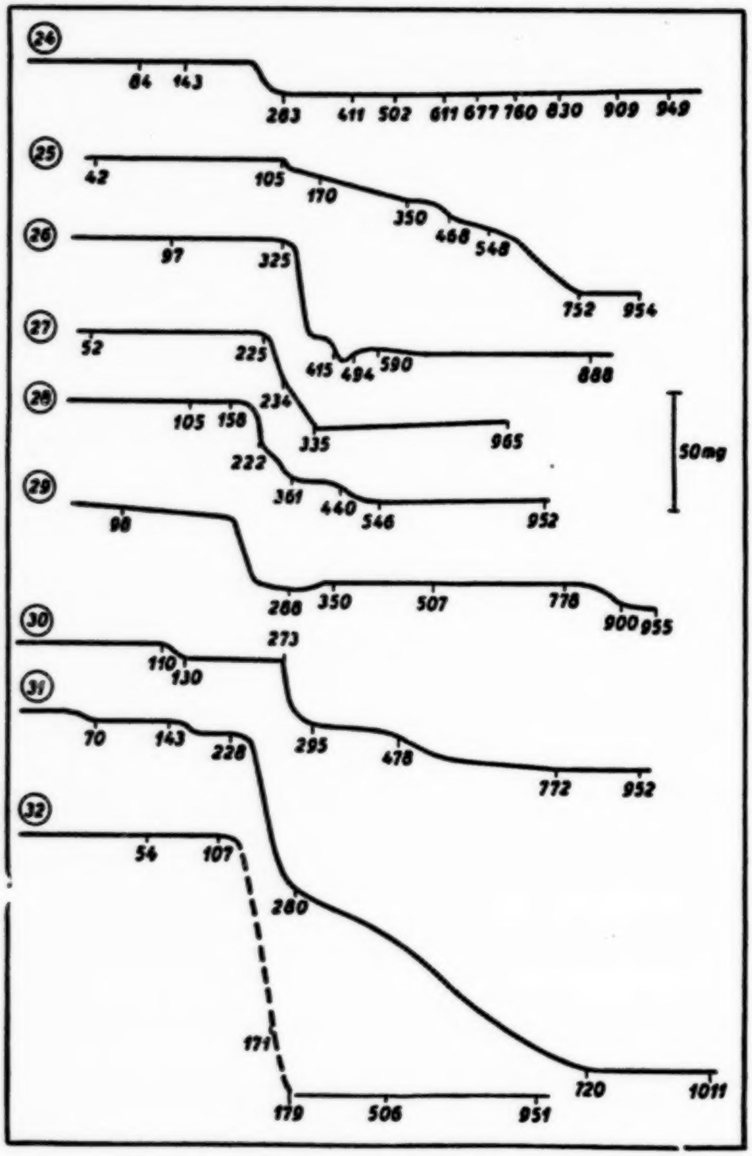
23. *Précipitation par l'anthranilate de sodium*

Cette excellente méthode proposée pour la macro- et la microgravimétrie du cuivre, convient également pour son dosage automatique. La précipitation de l'anthranilate de cuivre a été réalisée suivant la technique de Funk et Ditt[27]. Le palier correspondant s'étend horizontalement comme le montre la courbe de la Fig. 27 jusqu'à 225° où se produit une destruction brusque jusqu'à 234°, puis, plus lente de 234 à 335° qui conduit à du cuivre métallique et à un carbonate; l'oxydation se manifeste alors progressivement pour donner naissance à un mélange d'oxyde noir et de carbonate basique vert, mélange qui est encore inutilisable pour la gravimétrie.

Bibliographie p. 79/80.

24. *Précipitation par l'acide bromo-5 anthranilique*

Ce mode de dosage a été reproduit d'après les données de SHENNAN[28] et conduit à un précipité de formule $(NH_2\text{-}C_6H_3Br\text{-}CO_2)_2$ Cu que cet auteur propose de sécher



Courbes de thermolyse des dérivés du cuivre:
Fig. 24. Précipité avec l'acétone dioxalate d'éthyle; Fig. 25. avec l'aldéhyde salicylique; Fig. 26. avec l'acide benzoïque et l'hexaméthylène tétramine; Fig 27. anthranilate; Fig. 28. bromo-5 anthranilate; Fig. 29. Amino-3 naphtoate; Fig. 30. Quinaldate; Fig. 31. Benzo-5, 6 quinaldate; Fig. 32. Cupferronate.

Bibliographie p. 79/80.

à 110°. La courbe tracée (Fig. 28) confirme ce fait car elle présente un palier bien horizontal s'étendant jusqu'à 204°; il est loisible de le proposer pour le dosage automatique du cuivre; le réactif est d'ailleurs facilement accessible en faisant la bromuration de l'acide anthranilique. La décomposition du sel s'effectue d'une manière tourmentée jusqu'à 530° où commence un palier horizontal relatif à un mélange verdâtre d'oxyde et de carbonate basique dont le "poids moléculaire moyen" est 118 pour un atome-gramme de cuivre.

25. *Précipitation par l'acide amino*-3 *naphtoïque*

Le précipité donné par le cuivre avec cet homologue de l'acide anthranilique a été réalisé selon la technique de SHENNAN, SMITH ET WARD[29]. D'accord avec ces auteurs, le précipité est très fin et difficile à filtrer. En désaccord avec eux, nous avons trouvé sur la courbe de thermolyse représentée par la Fig. 29, une descente continuelle jusqu'à 210°. Il en résulte que le séchage à 130° et la pesée à poids constant du sel figuré par $[C_{10}H_6(NH_2)CO_2]_2.Cu$ nous paraissent douteux. Après destruction de la matière organique, on arrive encore à un mélange verdâtre d'oxyde et de carbonate basique. Cette méthode de dosage est donc à écarter pour toutes les raisons.

26. *Précipitation en quinaldate*

La précipitation et le lavage du précipité de formule $(C_{10}H_6NO_2)_2Cu.H_2O$ s'opèrent suivant les indications de RAY ET BOSE[30] qui préconisent le séchage à 125°; le précipité formé est stable à l'état d'hydrate jusqu'à 105° (Fig. 30). Le palier horizontal correspondant peut être adopté pour le dosage automatique. De 105 à 130°, on observe la perte de la molécule d'eau et de 130 à 273°, s'étend le palier également bien horizontal du sel anhydre, convenable aussi pour le dosage automatique, A 273°, se produit un départ rapide de gaz (groupements NO_2), puis, le résidu perd lentement du poids et, au-dessus de 800°, on arrive au carbonate basique $CO_3Cu.CuO$, c'est-à-dire de composition analogue à celle du minéral appelé mysorine. Il serait intéressant de voir par les procédés physicochimiques modernes s'il s'agit de l'orthocarbonate CO_4Cu_2.

27. *Précipitation par l'acide benzo*-5,6 *quinaldinique*

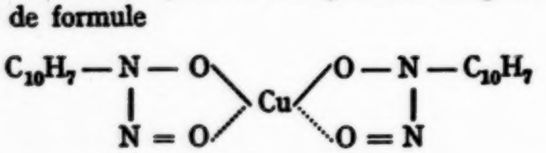
La technique élaborée par MALLIK ET MAJUMDAR[69] avec l'acide benzo-5,6 quinaldinique donne un précipité filtrant bien que les auteurs proposent de sécher entre 110 et 120°. La courbe tracée (Fig. 31) montre un rapide départ d'eau jusqu'à 70°; il s'agit sans doute d'humidité car le départ s'effectue dès la température ordinaire. Le sel de formule $(C_{14}H_8NO_2)_2Cu$ se manifeste ensuite suivant un palier bien horizontal allant de 70 à 143° et que nous proposons pour le dosage automatique. La destruction de la matière organique s'achève brusquement à 720°, mais, il est probable que le résidu contient du cuivre métallique ou du cuivre monovalent car l'on observe une réoxydation lente jusqu'à 1011°, température à laquelle il ne reste que l'oxyde CuO pur. Cette méthode est intéressante aussi par son facteur analytique.

28. *Précipitation par le cupferron*

Le précipité de cuivre et de cupferron est obtenu en milieu acétique selon BELLUCI ET CHIUCINI[31]. FRESENIUS[32] a proposé de chauffer le précipité avec du soufre dans un courant d'hydrogène, technique qu'il était impossible de suivre jusqu'ici avec la thermobalance. La plupart des auteurs proposent de maintenir le précipité pendant longtemps au chalumeau et de peser sous forme d'oxyde CuO. La courbe enregistrée (Fig. 32) avec ce précipité nous enseigne un fait qui avait jusqu'ici échappé aux chimistes, à savoir que de tous les cupferronates étudiés avec la thermobalance, celui de cuivre (et celui de fer) est de beaucoup le plus stable et présente un palier bien horizontal jusqu'à 107°, ce qui permet de proposer ce cupferronate pour le dosage automatique du cuivre; il faut espérer que dans l'avenir, ce fait pourra servir à effectuer des séparations puisque les autres complexes du même type se détruisent aux alentours de 50°. Au-dessus de 118°, le cupferronate de cuivre se décompose rapidement et risque de produire des pertes en oxyde de cuivre au cours de l'explosion. A 182°, il reste un mélange d'oxydes dont le poids augmente régulièrement, mais lentement. On peut admettre qu'à 951°, le poids constant est obtenu pour l'oxyde CuO.

29. *Précipitation par le néocupferron*

Le néocupferron, c'est-à-dire le sel d'ammonium de la nitroso-naphtylhydroxylamine a été découvert par BAUDISCH ET HOLMES[33] qui ne paraissent pas l'avoir proposé pour le dosage gravimétrique du cuivre; c'est ce qui ressort également de la lecture de la monographie bien connue de G. F. SMITH: *"Cupferron and Neocupferron"*[34]. Nous avons donc effectué la précipitation du cuivre, en milieu chlorhydrique, vers 5°, à l'aide d'une solution aqueuse de néocupferron. Le précipité verdâtre, volumineux, se filtre bien aussitôt et doit être lavé avec de l'eau glacée. Son volume diminue beaucoup au cours du séchage. La courbe de thermolyse représentée sur la courbe 33 présente jusqu'à 89°, un palier bien horizontal qui pourrait servir pour le dosage automatique, zone d'existence du complexe interne de formule



et de poids moléculaire 437.884, avec le facteur analytique 0.1451 pour le cuivre.

Bibliographie p. 79/80.

Après destruction rapide vers 130°, plus lente après 156°, on aboutit à l'oxyde de cuivre quantitativement, à partir de 650°.

30. *Précipitation par la N-benzoyl-phénylhydroxylamine*

La technique de SHOME[65] se montre plus intéressante dans le cas du cuivre que dans le cas du fer et la courbe tracée (Fig. 34) accuse un palier presque horizontal jusqu'à 155°, température à laquelle la destruction s'effectue brusquement. Le poids constant en oxyde CuO se manifeste ensuite dès 642°. La difficulté de filtration de ce précipité, la légère montée accusée par la courbe jusqu'à 155° nous interdisent cependant d'utiliser ce dosage, exact par ailleurs, pour la technique automatique.

31. *Précipitation par l'α-nitroso β-naphtol*

Nous avons appliqué le mode opératoire de BELLUCI ET CHIUCINI[31], de WENGER, MONNIER ET BESSO[67] qui proposent de sécher le précipité à 100-110°. De 62° à 172°, le dérivé de formule $[C_{10}H_6O(NO)]_2Cu$ présente un palier bien horizontal, puis l'explosion se manifeste qui vide le creuset. Remarquons que ce dérivé est incomparablement plus stable que ceux du cobalt et du fer. On peut le proposer pour le dosage automatique du cuivre. (Fig. 35)

32. *Précipitation par l'α-nitroso β-naphtylamine*

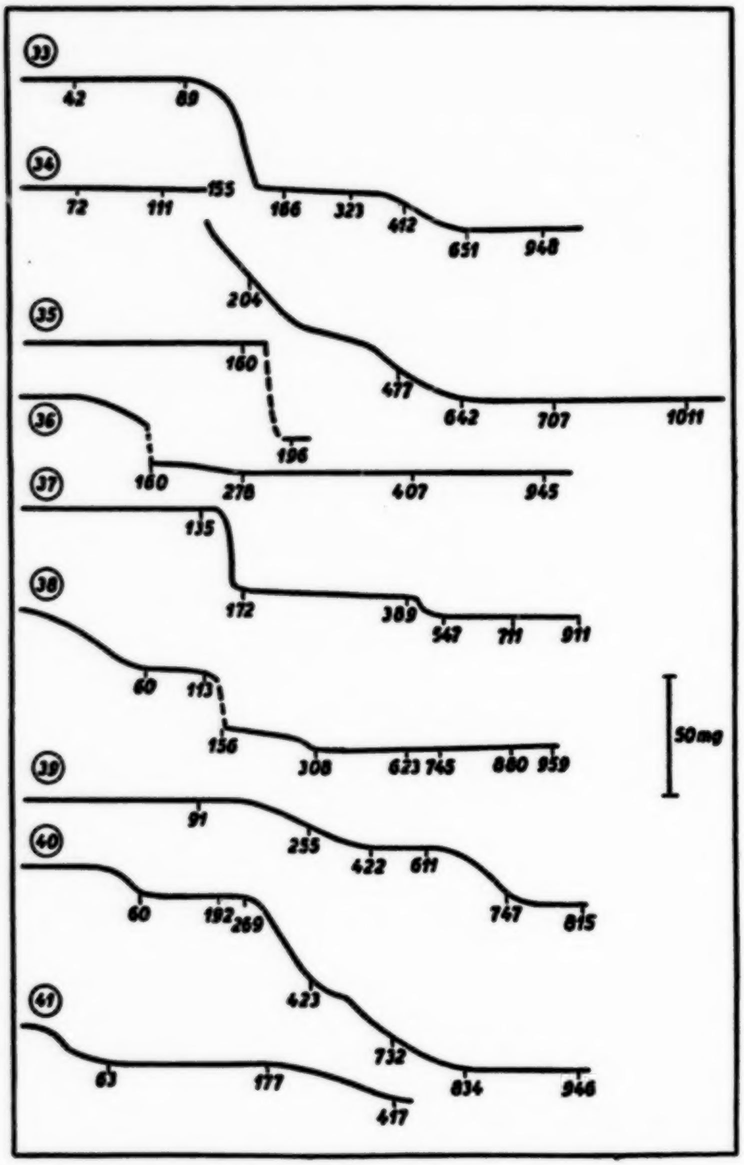
En suivant le mode opératoire de GUHA-SIRCAR ET BHATTACHARJEE[35], nous avons obtenu un précipité qui perd du poids dès la température ordinaire (Fig. 36). Il nous semble difficile de conserver cette méthode de dosage, insuffisamment étudiée (qui ne convient d'ailleurs pas non plus pour le nickel et le cobalt), ni d'effectuer le séchage à 105°.

33. *Précipitation par la β-nitroso α-naphtylamine*

Il nous a été impossible de répéter l'expérience des mêmes auteurs avec la β-nitroso α-naphtylamine. Quoique ce réactif convienne parfaitement pour le dépôt du nickel et du cobalt, nous n'avons pas pu précipiter le cuivre, à froid, à l'ébullition, en présence ou en absence d'acide tartrique et en faisant varier le pH de 1 à 10.

34. *Précipitation par la salicylaldoxime*

Le mode opératoire adopté est celui de JEAN et de DUCRET[36]. Cette forme de précipitation a d'ailleurs été déjà suivie en microanalyse. Le précipité conduit à la courbe de la Fig. 37 indiquant que le complexe interne de formule $(C_7H_6O_2N)_2Cu$ reste stable au-dessus de 105-110° (températures fournies par les auteurs précités, pour le séchage). Le palier parfaitement horizontal correspondant au complexe interne peut être proposé pour le dosage automatique du cuivre. Il s'agit d'une excellente méthode.



Courbes de thermolyse des dérivés du cuivre:

Fig. 33. Néocupferronate; Fig. 34. Précipité avec la N-benzoylphénylhydroxylamine; Fig. 35. avec l'α-nitroso β-naphtol; Fig. 36. avec l'α-nitroso β-naphtylamine; Fig. 37. avec la salicylaldoxime; Fig. 38. avec la benzoïnoxime; Fig. 39. avec la pipéronaloxime; Fig. 40. oxinate; Fig. 41. dichloro-5,7 oxinate

Bibliographie p. 79/80.

A 150°, ce complexe explose brusquement; l'oxyde de cuivre CuO apparaît au-dessus de 570°. La décomposition de la matière organique montre un palier non explicité entre 172° et 200°.

35. *Précipitation par la benzoïnoxime*

La reproduction de ce dosage classique a été effectuée selon les indications de FEIGL[37], de STREBINGER[38] et du livre de HECHT ET DONAU[39]. Le complexe de formule $C_{14}H_{11}O_2NCu$, après perte des liquides de lavage, est stable de 60° à 143° (Fig. 38). Le palier horizontal correspondant peut être proposé pour le dosage automatique du cuivre. La destruction se produit alors brusquement entre 143° et 156°, puis, plus lentement de 156° à 308° où l'on obtient pendant un temps très court, quantitativement tout le cuivre du complexe *à l'état métallique*. Bien entendu, ce cuivre réduit s'oxyde aussitôt, et, à 959°, on arrive à l'oxyde CuO. Nous sommes donc en accord avec les auteurs précédents qui avaient indiqué 105-110° pour la zone de séchage.

36. *Précipitation avec la pipéronaloxime*

Nous avons opéré avec le tampon à l'acétate de sodium et à l'hexaméthylène tétramine, d'après HOVORKA ET SYKORA[40] et ne sommes pas d'accord avec ces auteurs en ce qui concerne la formule du précipité supposé $Cu(OH).C_8H_6NO_3$. Celui que nous avons obtenu donne un palier horizontal s'étendant jusqu'à 100° et correspondant à un poids moléculaire de 126 seulement pour un atome-gramme de cuivre (Fig. 39). On trouve aussi un autre palier bien horizontal entre 422 et 611°; l'oxyde cuivrique s'obtient à partir de 774°; nous ne pouvons rien tirer de cette méthode de précipitation.

37. *Précipitation par l'oxine*

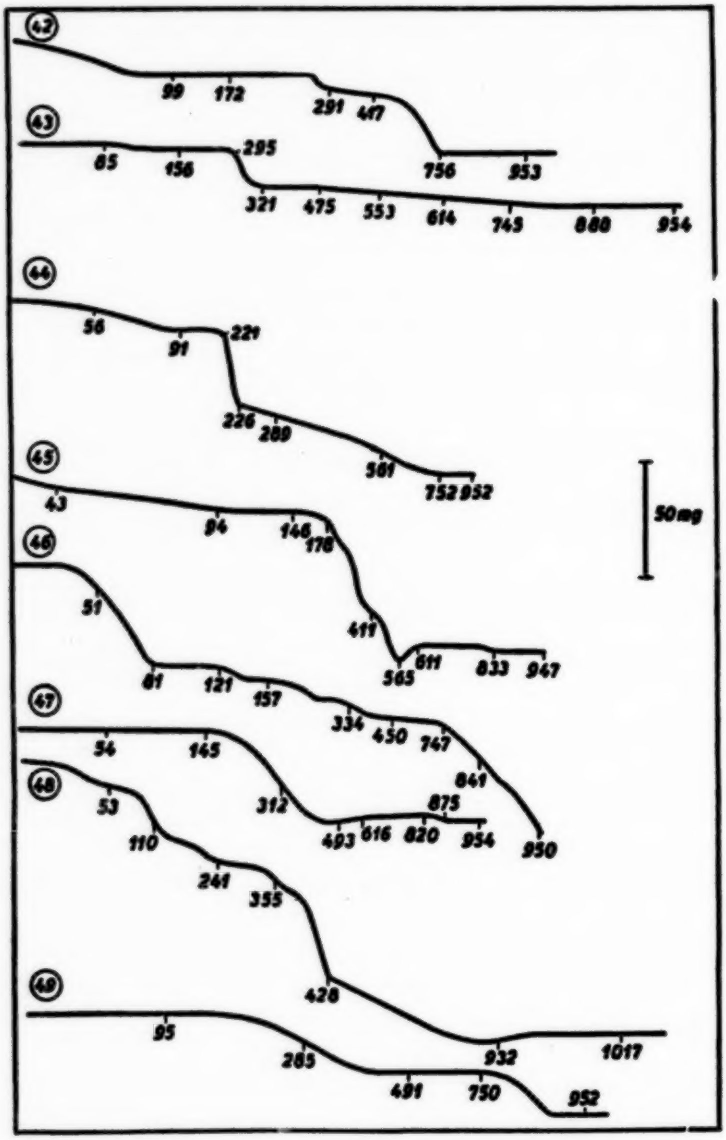
Le mode opératoire adopté est celui de BERG[41]. Le précipité de formule $(C_9H_6ON)_2Cu$, chauffé progressivement selon la manière usuelle, donne une courbe de thermolyse représentée par la Fig. 40 sur laquelle on voit que l'oxinate anhydre présente un palier horizontal s'étendant de 66 à 269°. Il est donc moins stable que celui de cadmium mais ne montre pas ses particularités. Nous proposons ce palier pour le dosage automatique du cuivre. La destruction de la matière organique s'effectue de 269 à 834°, avec inflexion vers 500°. Au-dessus de 834°, s'observe le palier horizontal relatif à l'oxyde de cuivre CuO.

38. *Précipitation en dichloro-*5,7 *oxine*

La précipitation a été effectuée suivant FRESENIUS[42] avec un réactif préparé au laboratoire à partir de l'oxine; on filtre sur laine de verre. Le précipité verdâtre

Bibliographie p. 79/80.

de formule $(C_9H_4Cl_2ON)_2Cu$ est stable de 63 à 117° comme le montre la courbe de la Fig. 41 qui présente, entre ces températures, un palier pouvant convenir pour le dosage automatique du cuivre.



Courbes de thermolyse des dérivés du cuivre:

Fig. 42. Dibromo-5,7 oxinate; Fig. 43. Sulfo-5 oxinate; Fig. 44. quinoléine-carboxylate; Fig. 45. Complexe avec le sulfate de biguanide; Fig. 46. avec la thionalide; Fig. 47. avec le mercaptobenzothiazole; Fig. 48. avec le benzotriazole; Fig. 49. avec le nitrobenzimidazole

39. *Précipitation en dibromo-5,7 oxinate*

En suivant le mode opératoire de **Berg**[43], de **Berg et Küstenmacher**[44], on obtient un précipité de formule $(C_9H_4Br_2ON)_2Cu$ qui donne naissance à la courbe de la Fig. 42. On y observe un palier bien horizontal, s'adaptant avec la formule ci-dessus entre 170° et 200°. Les auteurs ont proposé de sécher soit à 120-140°, soit à 160° puis à 190° (**Zanko et Bursuk**)[44]. Le palier peut être proposé pour le dosage automatique du cuivre. Après quoi, on observe la destruction et la sublimation lente de la substance et, à 833°, le creuset est entièrement vidé.

40. *Précipitation en sulfo-5 oxinate*

Cette réaction, découverte par **Saul et Crawford**, étudiée par **Lampitt, Hughes, Bilham et Fuller**[72], ne semble pas conduire à un composé défini, mais plutôt à un produit d'absorption variable d'un sel de cuivre à l'autre. La courbe, d'ailleurs inutilisable, de la Fig. 43 est relative à un produit contenant moins d'une molécule de sulfo-5 oxine par atome de cuivre avec un „poids moléculaire" de 161. Nous émettons aussi des doutes sur la formule de constitution donnée dans le mémoire pour le réactif. Notre point de départ contenait bien le groupement SO_3H en position 5 et possédait un point de fusion de 310°. Le précipité examiné au microscope n'est pas homogène. L'ensemble ne se décompose pas avant 295°, mais, jusque là le palier n'est pas rigoureusement horizontal. Le sulfate de cuivre résiduel est entièrement converti en oxyde à 745°. Nous proposons d'abandonner la méthode.

41. *Précipitation par l'acide quinoléine carboxylique*-8

Le précipité bleu de formule $(C_{10}H_6O_2N)_2Cu$, découvert par **Majumdar**[45] a été préparé suivant les indications de ce savant; le dépôt est filtré au bout de 3 heures. La courbe de thermolyse (Fig. 44) présente, après perte de l'eau de lavage, un palier rigoureusement horizontal s'étendant de 110° à 221° et satisfaisant bien à la formule donnée ci-dessus. **Majumdar** propose de sécher à 150°, **Gilbreath et Haendler**, à 110-120°. Ces auteurs sont donc en accord avec les résultats de la courbe. Nous proposons ce palier pour le dosage automatique du cuivre.

A 226°, s'est effectuée brusquement une perte de gaz carbonique et jusqu'à 752°, nous sommes en présence de la courbe habituelle de combustion du charbon et des matières goudronneuses. Au-dessus de 752°, commence le palier horizontal relatif à l'oxyde cuivrique CuO.

42. *Précipitation par le sulfate de biguanide*

Le sulfate de biguanide donne, suivant la méthode de **Ray et Roy-Chowdhury**[46] un précipité rose de formule $SO_4[Cu(C_2H_7N_5)_2].3H_2O$ que ces auteurs conseillent de sécher à 50-70°. En fait, la courbe enregistrée avec ce sel rose montre qu'il est instable sous forme trihydrate et que sa déshydratation est déjà sensible à 40°. On voit sur la Fig. 45 que-celle-ci est terminée à 94°. De cette température à 146°, s'étend le palier horizontal du complexe anhydre, palier que nous proposons pour le dosage automatique du cuivre, avec le facteur analytique 0.1745 pour le cuivre. Les températures 50-70° ne nous paraissent pas convenables puisqu'elles se trouvent sur une descente de la courbe; après quoi, suivant un mécanisme qui paraît compliqué, la substance se dissocie en donnant l'oxyde cuivrique CuO, à partir de 833°. Le minimum, puis la remontée de la courbe à 565° peuvent s'expliquer par le passage à l'état de sulfure de cuivre provenant de la réduction du sulfate.

43. *Précipitation par le thionalide*

Cette méthode résulte des travaux de Berg et Roebling[47] qui conseillent d'effectuer le séchage à 105°. La courbe enregistrée (Fig. 46) montre que le produit humide perd son liquide de lavage jusqu'à 81°, température à laquelle commence le palier bien horizontal satisfaisant à l'hydrate $(C_{12}H_{10}NOS)_2Cu.H_2O$. Ce palier s'étend jusqu'à 121°. Les températures indiquées par les auteurs sont donc correctes; toutefois, Umemura[48] avait donné, en 1940, les températures 140-200° pour limites du palier du produit anhydre. Ce palier, ainsi que le suivant, peuvent servir pour effectuer le dosage automatique du cuivre. De 121 à 148°, nous observons la perte de la molécule d'eau de cristallisation. On remarque alors un court palier allant jusqu'à 167°, satisfaisant à l'existence du complexe anhydre. La destruction de la matière organique se fait alors progressivement avec nouveau palier de 450 à 611°, qui correspond à un mélange. La fin de la courbe inscrite se rapporte à la dissociation habituelle du sulfate de cuivre qui aurait été formé à l'aide du soufre du complexe. L'oxyde de cuivre résultant n'apparaît qu'au-dessus de 950°.

44. *Précipitation avec le mercaptobenzothiazole*

Nous avons suivi pour cette précipitation les indications de Kuraš et Spacu[49,50]. La courbe de destruction (Fig. 47) montre que le complexe de formule $(C_7H_4NS_2)_2Cu$ est stable jusqu'à 145°; les températures de 110-120° indiquées par différents auteurs sont donc correctes; cela permet de proposer la méthode pour le dosage automatique du cuivre. La destruction du complexe est ensuite compliquée et ne conduit pas à l'oxyde cuivrique pur, ce qui est en accord avec les indications antérieures de Prodinger et de Springer. L'analyse du cuivre par la méthode au mercaptobenzothiazole, réactif commercial vulgaire, est excellente.

45. *Précipitation par le benzotriazole*

Nous avons adopté le mode opératoire de précipitation, en milieu tartrique de Curtis[51]; le réactif venu du laboratoire ou de la firme Eastman Kodak présentait les plus grandes garanties possibles du point de vue de la teneur en azote, du point de fusion et du spectre d'absorption ultraviolet. Cependant, nos résultats diffèrent considérablement de ceux de CURTIS. Le corps précipité n'a pas la formule présumée $Cu(C_8H_4N_3)_2$ comme sembleraient le prouver les excellentes analyses de l'auteur; dans l'un de nos essais, il présente le poids moléculaire 214. Ce précipité perd du poids dès la température ordinaire (Fig. 48). Quand la matière organique a terminé sa combustion, il reste à 932° un mélange de cuivre et d'oxyde cuivreux qui se réoxydent progressivement. A 1017°, on obtient le poids théorique d'oxyde cuivrique. Jusqu'à plus ample informé, nous considérons cette méthode de dosage du cuivre comme douteuse.

46. *Précipitation avec le nitrobenzimidazole*

Le précipité vert obtenu suivant VEJDILEK ET VORISEK[52] par emploi du nitro-6 benzimidazole ne paraît pas contenir de matière organique; notre analyse n'en décèle pas et la courbe de thermolyse (Fig. 49) est tout à fait identique à celle donnée avec l'ammoniaque, par exemple, avec un premier palier horizontal jusqu'aux environs de 158°, correspondant à un oxyde basique de poids moléculaire 110 et avec un autre entre 475 et 750°, correspondant à un oxyde basique de poids moléculaire 100, sans toutefois garantir l'existence de ces hydrates de l'oxyde cuivrique comme composés définis. Nous écartons donc cette méthode de dosage.

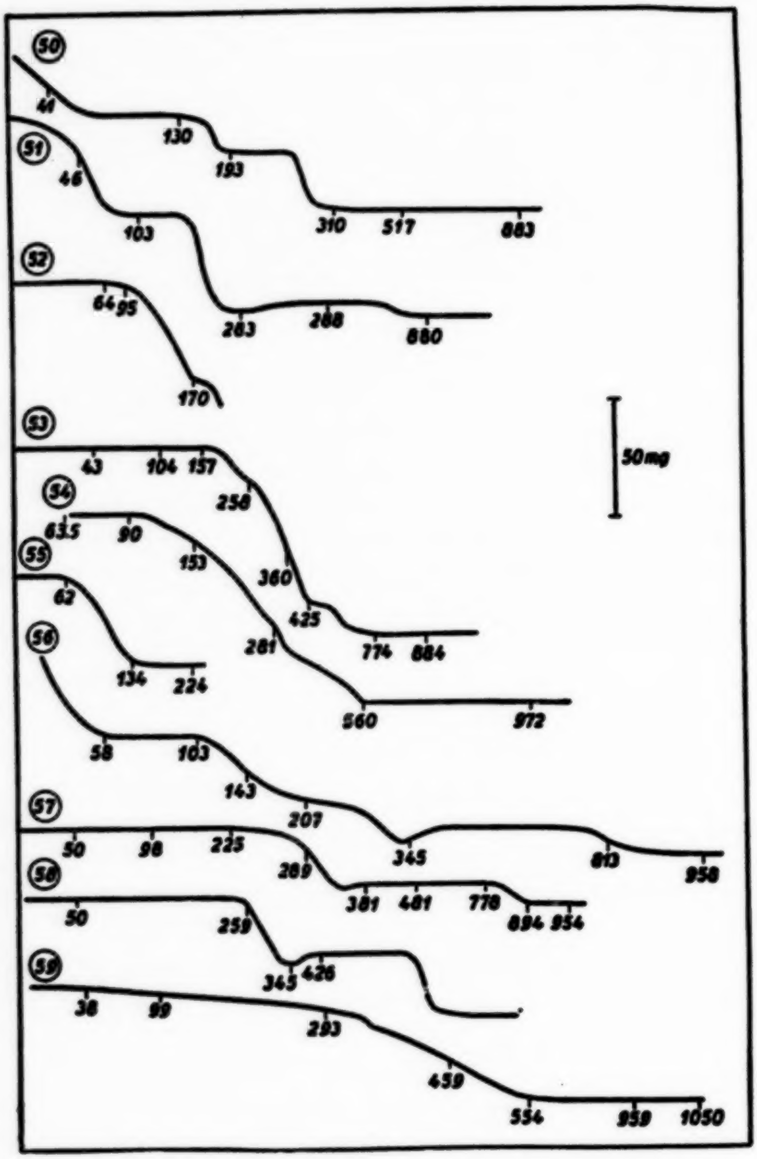
47. *Précipitation avec la dicyandiamidine (guanylurée)*

Le complexe interne rouge de formule $Cu(C_2H_5N_4O)$ a été préparé suivant la technique de GROSSMANN ET MANNHEIM[53] qui recommandent de sécher à 120-140°; ces températures nous paraissent trop élevées. Il conviendrait de ne pas dépasser 100°; mais, de toute façon, la courbe tracée (Fig. 50) ne présente pas de palier très bon entre 70 et 120°. Après 130°, la décomposition se manifeste assez vite et, à partir de 425°, on arrive à un mélange où domine l'oxyde CuO. Nous proposons d'écarter cette méthode qui n'est d'ailleurs pas rigoureusement quantitative.

48. *Précipitation avec la dimine*

Nous avons utilisé une solution de dimine (dithiocarbamate de cyclohexyléthylamine à 0.8%, puis, un excès de réactif de 50% suivant les prescriptions de Mme HERRMANN-GURFINKEL[54]. La courbe tracée avec ce corps (Fig. 51) n'indique pas de palier pour le complexe anhydre; elle décroît jusqu'à 283°. Le cuivre résiduel se réoxyde alors lentement mais le palier correspondant à l'oxyde CuO n'est pas bien horizontal. Intéressante pour le dosage du fer, cette méthode paraît moins parfaite pour celui du cuivre qu'il vaudrait mieux, en tous cas, terminer par une volumétrie ou une colorimétrie.

Bibliographie p. 79/80.



Courbes de thermolyse des dérivés du cuivre:

Fig. 50. Complexe avec la dicyandiamidine; Fig. 51. avec la dimine; Fig. 52. avec le bichromate et la pyridine; Fig. 53. avec le mercuriiodure et l'éthylènediamine; Fig. 54. avec le mercuriiodure et l'*o*-phénylènediamine; Fig. 55. avec le thiocyanate et la pyridine; Fig. 56. avec le thiocyanate et l'*iso*quinoléine; Fig. 57. avec le thiocyanate et la benzidine; Fig. 58. avec le thiocyanate et l'α-naphtylamine; Fig. 59. avec la chloro-2 méthoxy-7 thiol-5 acridine

Bibliographie p. 79/80.

49. *Précipitation avec le bichromate et la pyridine*

La précipitation du sel complexe de formule $Cr_2O_7[Cu(C_5H_5N)_4]$ se réalise selon le mémoire de SPACU[55] qui conseille, après lavage avec l'acétone et l'éther, d'effectuer le séchage à froid, au dessicateur. En fait, la courbe inscrite (Fig. 52) nous montre que le complexe est stable jusqu'à 64°. De cette température à 170°, et surtout à partir de 80°, il abandonne exactement 4 molécules de pyridine, laissant le bichromate de cuivre Cr_2O_7Cu auquel correspond un très court palier légèrement incliné. Le chauffage ne peut guère être prolongé au-dessus de 223°, sous peine d'explosion. Le palier trouvé jusqu'à 64° peut convenir au dosage automatique.

50. *Précipitation par le mercuriiodure et l'éthylènediamine*

Le complexe de formule $[HgI_4][CuEn_2]$ a été préparé en suivant les indications de SPACU ET SUGIU[56] qui conseillent de le sécher dans le dessicateur à vide. Cette technique nous paraît justifiée. La courbe de pyrolyse (Fig. 53) montre, en effet, que le complexe gagne légèrement du poids (1 mg sur 350 mg) jusqu'à 82°. A 99°, la décomposition commence vraiment; elle est très rapide vers 343° quand le mercure et l'iode se dégagent. Le résidu formé au-dessus de 850° est l'oxyde noir CuO.

51. *Précipitation avec le mercuriiodure et la propylènediamine*

Le précipité de formule $[HgI_4][CuPn_2]$ bleu-violet, se forme aisément suivant le mémoire de G. ET P. SPACU[57]. L'enregistrement est tout à fait identique à celui de la Fig. 53; le précipité se montre stable jusqu'à 157°; donc le séchage dans le dessicateur, proposé par les auteurs précédents, ne s'impose pas. En raison du facteur analytique intéressant de ce précipité, nous proposons le palier correspondant pour le dosage automatique du cuivre. Après quoi, la propylènediamine, le mercure et l'iode s'échappent avec changement brusque de direction dans la courbe vers 425°, puis dès 720°, l'oxyde de cuivre CuO donne un palier horizontal.

52. *Précipitation avec le mercuriiodure et l'o-phénylènediamine*

Nous réalisons encore une courbe du même genre (Fig. 54) avec le précipité à base d'*o*-phénylènediamine, formé d'après TARASEVICH[63] et de formule $[HgI_4][Cu(Phen)_2]$. Le palier correspondant à ce schéma s'étend horizontalement de 63°5 à 90°. Le mercure, l'iode, la matière organique s'échappent ensuite rapidement. A 560°, commence le palier horizontal de l'oxyde CuO. La méthode est très recommendable car le précipité se forme, se dépose, se filtre immédiatement; il présente, en outre, un facteur analytique intéressant pour le cuivre.

Bibliographie p. 79/80.

53. *Précipitation avec le thiocyanate et la pyridine*

Le procédé indiqué par SPACU ET DICK[58] conduit à un précipité instable $(SCN)_2[Cu(C_5H_5N)_2]$ que les auteurs recommandent de peser après maintien, à froid, dans le dessicateur. En fait, la courbe de la Fig. 55 indique que ce complexe, différent en cela des autres du même type, perd simultanément les deux molécules de pyridine entre 46 et 134°; puis, le thiocyanate cuivrique formé se détruit à son tour. Nous allons retrouver ce corps un peu plus loin.

54. *Précipitation avec le thiocyanate et l'isoquinoléine*

Le complexe de formule $(SCN)_2[Cu(C_9H_7N)_2]$ formé d'après SPAKOWSKI ET FREISER[66] présente au cours de son lavage le phénomène de thixotropie d'une façon intense. Il est stable jusqu'à 103° seulement (Fig. 56) et, à 143°, il est déjà fort décomposé. A 345°, le résidu est constitué par le sulfure cuivreux sensiblement pur. Le reste de la courbe nous est déjà connu; il s'agit du passage de ce sulfure au sulfate puis à l'oxyde cuivrique. Cette méthode est assez satisfaisante, mais, le palier allant jusqu'à 103° n'est pas rigoureusement horizontal, de sorte que nous ne le recommandons pas pour effectuer le dosage automatique.

55. *Précipitation avec le thiocyanate et la benzidine*

Nous avons suivi pas à pas le mémoire de SPACU ET MACAROVICI[59] et avons obtenu un précipité bleu auquel ces auteurs donnent la formule $(SCN)_2[CuBzd]$. Le produit que nous avons soumis, à plusieurs reprises, à la thermolyse, ne semble pas répondre à cette composition. En effet, son analyse qualitative et le calcul effectué sur la courbe de la Fig. 57, excluent la présence de la matière organique. Notre produit est stable jusque vers 168° et sa composition s'accorde plutôt avec $(SCN)_2Cu.{}^1/_2H_2O$, c'est-à-dire avec le thiocyanate cuivrique, peu courant, il est vrai, en chimie minérale. Il a déjà été signalé à état anhydre. Par chauffage, il donne du sulfure cuivreux et de l'oxyde cuivrique. Le premier s'oxyde comme d'habitude en donnant du sulfate de cuivre qui perd ensuite l'anhydride SO_3 et, à 894°, on est en présence de l'oxyde cuivrique seul. Nous avons pu établir que sur 5 molécules d'oxyde final, 3 existaient avant 500° et les autres provenaient de la destruction du sulfate transitoire. En résumé, cette méthode doit être écartée. La benzidine que nous n'avons pu déceler par les réactions à la touche, ne sert qu'à faciliter la préparation du thiocyanate cuivrique dont on ne se sert d'ailleurs pas.

56. *Précipitation avec le thiocyanate et la tolidine*

Nous pouvons répéter pour le complexe „avec la tolidine", formulé $(SCN)_2[CuTol]$ par SPACU ET MACAROVICI[59], des conclusions identiques. La courbe tracée est tout à fait identique à la précédente ce qui ne devrait pas se produire puisque la tolidine est l'homologue de la benzidine. Le précipité lavé ne contient pas de tolidine décelable par la réaction avec l'or. Ce précipité est encore constitué par le thiocyanate cuivrique monohydraté, stable entre 53 et 168°. Cette méthode de dosage du cuivre est donc aussi à écarter sauf si, naturellement, on désire préparer à l'état de pureté, le thiocyanate cuivrique.

57. *Précipitation avec le thiocyanate et l'o'o-dianisidine*

Là encore, le précipité formé suivant SPACU ET MACAROVICI[59] et plus récemment par BUSCARONS ET LORIENTE[60] est formé de thiocyanate cuivrique noir, exempt de matière organique. L'oxyde de cuivre résultant apparaît dès 885° (Fig. 57). La méthode est à écarter.

58. *Précipitation avec le thiocyanate et l'α-naphtylamine*

Nous pouvons enfin redire la même chose avec l'α-naphtylamine qui, d'après UBEDA ET PEREZ[61] conduirait, en présence d'un thiocyanate à un complexe de formule $(SCN)_2Cu\ (C_{10}H_7NH_2)_2$. Nous avons répété le mode opératoire de ces auteurs qui conduit, à n'en pas douter, à une nouvelle précipitation de thiocyanate cuivrique noirâtre, exempt de matière organique. En effet, la courbe de la Fig. 58 montre encore un palier horizontal s'étendant jusqu'à 225°, puis, la production de sulfure cuivreux vers 348°, une oxydation partielle en sulfate et enfin, à 917°, l'apparition de l'oxyde cuivrique. Nous proposons encore d'écarter la méthode.

59. *Précipitation avec la chloro-2 méthoxy-7 thiol-5 acridine*

La courbe de la Fig. 59 traduit l'évolution du précipité formé suivant DAS GUPTA[64] avec cette thiol-acridine, précipité qui perd du poids dès la température ordinaire et qu'il paraît bien difficile de sécher à poids constant à 100°. Nous émettons d'ailleurs des doutes sur la structure du réactif, d'après le mode opératoire de l'auteur. L'oxyde de cuivre résiduel se montre à partir de 554°. En raison de la difficulté d'obtention du réactif, du doute sur la formule du précipité, de son instabilité, nous proposons, comme dans le cas du mercure, d'abandonner ce procédé.

Dans le *tableau récapitulatif* suivant, on trouvera la liste des réactifs précipitants du cuivre, les formes de pésée et les limites de température entre lesquelles il faut maintenir ces précipités pour obtenir des pesées correctes. Les méthodes marquées d'un astérisque sont celles que nous proposons pour le dosage automatique du cuivre.

Bibliographie p. 79/80.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
Acide sulfurique, électrolyse	Cu	<67°
Fer	Cu	<103°
Formaldéhyde	Cu	<140°
*Hydrazine	Cu	50-97°
Hydrazine	CuO	787-950°
Acide hypophosphoreux	Cu	<194°
*Hydroxylamine	Cu_2O	<145°
Hydroxylamine	CuO	350-950°
Arsénite de sodium	Cu_2O	150-288°
Arsénite de sodium	CuO	547-950°
Ammoniaque	$CuO.Cu(OH)_2$	66-170°
Ammoniaque	$3CuO.Cu(OH)_2$	475-748°
Ammoniaque	CuO	865-950°
Potasse	CuO	439-950°
Carbonate de sodium	CuO	344-947°
Morpholine	$Cu(OH)_2.H_2O$	<158°
Morpholine	$5Cu(OH)_2.H_2O$	447-762°
Morpholine	CuO	920-950°
*Hexaméthylènetétramine	$Cu(OH)_2.H_2O$	<90°
Hexaméthylènetétramine	CuO	780-950°
Eau oxygénée + Saccharose	Cu_2O	vers 220°
Eau oxygénée + Saccharose	CuO	vers 960°
Iodure de potassium	Cu_2I_2	<296°
Iodure de potassium	CuO	782-950°
*Acide iodique	$(IO_3)_2Cu$	210-352°
Acide iodique	CuO	650-950°
Hydrogène sulfuré	aucune	aucune
Acide thioacétique	CuO	vers 1012°
Thioacétamide	CuS	<195°
Thiosulfate de sodium	CuO	>950°
*Acide sulfurique	$SO_4Cu.H_2O$	77-141°
*Acide sulfurique	SO_4Cu	183-560°
Acide sulfurique	CuO	vers 950°
*Sulfate d'hydrazinium	$SO_4Cu.SO_4(N_2H_5)_2$	<133°
Sulfate d'hydrazinium	CuO	vers 950°
Dithiocarbonate d'ammonium	aucune	aucune
Thiocyanate alcalin	SCNCu	<300°
Thiocyanate alcalin	CuO	vers 950°
Nitroprussiate alcalin	$[Fe(NO)(CN)_5]Cu$	<90°
Sel de Reinecke	$[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]Cu$	<157°
Acide oxalique	C_2O_4Cu	100-270°
Acétone dioxalate d'éthyle	$C_{11}H_{12}O_7Cu$	<84°
Acétone dioxalate d'éthyle	CuO	>283°
Aldéhyde salicylique	$C_{14}H_{10}O_2N_2Cu$	<105°
Aldéhyde salicylique	CuO	780-950°
Acide benzoïque + hexaméthylène tétramine	$3(C_6H_5\text{-}CO_2)_2Cu.(CH_2)_6N_4$	<60°
*Acide anthranilique	$(NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2)_2Cu$	<225°
*Acide bromo-5 anthranilique	$(NH_2\text{-}C_6H_3Br\text{-}CO_2)_2Cu$	<204°
Acide amino-3 naphtoïque	aucune	aucune
*Acide quinaldique	$Cu(C_{10}H_6NO_2)_2.H_2O$	<105°

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
*Acide quinaldique	$Cu(C_{10}H_6NO_2)_2$	130-273°
*Acide benzo-5,6 quinaldique	$Cu(C_{14}H_8NO_2)_2$	70-143°
*Cupferron	$Cu(C_6H_5O_2N_2)_2$	<107°
Cupferron	CuO	vers 950°
*Néocupferron	$Cu(C_{10}H_7O_2N_2)_2$	<89°
Néocupferron	CuO	650-950°
N-benzoyl-phénylhydroxylamine	CuO	>642°
α-nitroso *β*-naphtol	$[C_{10}H_6O(NO)_2]Cu$	62-172°
α-nitroso *β*-naphtylamine	aucune	aucune
β-nitroso *α*-naphtylamine	aucune	aucune
*Salicylaldoxime	$(C_7H_6O_2N)_2Cu$	<150°
Salicylaldoxime	CuO	>570°
*Benzoïnoxime	$C_{14}H_{11}O_2NCu$	60-143°
Benzoïnoxime	CuO	>959°
Pipéronaloxime	aucune	aucune
*Oxine	$(C_9H_6ON)_2Cu$	66-269°
Oxine	CuO	>834°
*Dichloro-5,7 oxine	$(C_9H_4Cl_2ON)_2Cu$	63-177°
*Dibromo-5,7 oxine	$(C_9H_4Br_2O)$	170-200°
Sulfo-5 oxine	aucune	aucune
*Ac. quinoléine carboxylique-8	$(C_{10}H_6O_2N)_2Cu$	110-221°
Ac. quinoléine carboxylique-8	CuO	752-950°
*Sulfate de biguanide	$SO_4[Cu(C_2H_7N_5)_2]$	94-146°
Sulfate de biguanide	CuO	>833°
*Thionalide	$Cu(C_{12}H_{10}ONS)_2.H_2O$	81-121°
*Thionalide	$Cu(C_{12}H_{10}ONS)_2$	148-167°
Thionalide	CuO	>950°
*Mercaptobenzothiazole	$Cu(C_7H_4NS_2)_2$	<145°
Benzotriazole	aucune	aucune
Nitrobenzimidazole	aucune	aucune
Dicyandiamidine	aucune	aucune
Dimine	aucune	aucune
*Bichromate + Pyridine	$Cr_2O_7Cu.(C_5H_5N)_4$	<64°
Mercuriiodure + En	$[HgI_4][CuEn_2]$	<99°
Mercuriiodure + En	CuO	>850°
*Mercuriiodure + Pn	$[HgI_4][CuPn_2]$	<157°
Mercuriiodure + Pn	CuO	>720°
*Mercuriiodure + Phen	$[HgI_4][Cu(Phen)_2]$	63°5-90°
Mercuriiodure + Phen	CuO	>560°
Thiocyanate + Pyridine	$(SCN)_2[Cu(C_5H_5N)_2]$	<46°
Thiocyanate + *Iso*quinoléine	$(SCN)_2[Cu(C_9H_7N)_2]$	<103°
Thiocyanate + Benzidine	aucune	aucune
Thiocyanate + Tolidine	aucune	aucune
Thiocyanate + *o'o*-dianisidine	aucune	aucune
Thiocyanate + *α*-naphtylamine	aucune	aucune
Chloro-2 méthoxy-7 thiol-5 acridine	aucune	aucune

RÉSUMÉ

Les auteurs ont préparé 67 précipités proposés jusqu'ici pour effectuer le dosage gravimétrique du cuivre. Pour ces précipités, le thermobalance de CHEVENARD

Bibliographie p. 79/80.

a permis de déterminer les températures auxquelles il faut les porter pour obtenir un poids correct. Ces températures sont rassemblées dans le tableau ci-dessus qui contient aussi celles des méthodes qu'ils jugent les meilleures pour faire le dosage automatique du métal.

Ils ont étudié tout particulièrement l'oxydation du métal divisé ainsi que le comportement des corps à caractère basique qui conduisent à l'hydroxyde cuivrique.

Ils éliminent un grand nombre de réactifs précipitants, soit parce que ceux-ci ne conduisent pas à des dépôts quantitatifs, soit parce qu'ils ne possèdent pas les formules attribuées par leurs auteurs, soit parce que la courbe de thermolyse des précipités formés n'offre pas de palier horizontal.

Par contre, le cupferron et le néocupferron fournissent avec le cuivre des complexes pouvant être portés jusqu'au voisinage de 100°; de là de nouvelles analyses gravimétriques.

Un certain nombre d'erreurs ont été relevées; ainsi, le sulfure cuivreux chauffé ne peut pas être pesé tel quel. Il se convertit, après passage au sulfate, en oxyde cuivrique qui offre le même pourcentage de cuivre.

Les auteurs trouvent enfin une préparation simple pour le sulfure cuivrique précipité et pour le thiocyanate cuivrique qui était jusqu'ici peu connu.

Le cuivre est un corps simple pour lequel on a proposé le plus de réactifs gravimétriques, mais, notre étude critique permet de conclure qu'une douzaine seulement est acceptable et valable dans tous les cas pratiques.

SUMMARY

The authors have prepared 67 precipitates which up to now have been proposed for the gravimetric determination of copper. By means of the CHEVENARD thermobalance, the temperatures to which these precipitates must be heated to obtain correct weights have been determined. In the table given above are summarized these temperatures and those methods which, in the authors' opinion, are most suitable for the automatic determination of the metal.

In particular, the oxidation of the metal in finely divided form and the behaviour of basic substances which give rise to cupric hydroxide have been studied.

A large number of precipitating agents have been rejected either because they do not lead to quantitative precipitation or because they do not possess the formula originally attributed to them or because the thermolysis curves of the precipitates formed show no horizontal stage.

On the other hand, cupferron and neocupferron afford complexes with copper which can be heated up to 100° C; new gravimetric methods of analysis have been based on this.

A certain number of errors have been revealed; thus cuprous sulphide cannot be weighed as such. After conversion into the sulphate, it goes over into the oxide which contains the same percentage of copper.

Finally, the authors have found a simple method for the preparation of cupric sulphide and cupric thiocyanate, which has been little known up to now.

Copper is an element for which mostly gravimetric reagents have been proposed, but this critical examination has shown that only about 12 of these are acceptable in all cases and yield good results.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben 67 Niederschläge hergestellt, die bisher zur gravimetrischen Kupferbestimmung vorgeschlagen worden sind. Mit Hilfe der Thermowage von CHEVENARD wurden die Temperaturen bestimmt, auf welche man diese Niederschläge erhitzen muss um korrekte Gewichte zu erhalten. Die obenstehende Tabelle enthält diese Temperaturen und diejenigen Methoden, welche nach Ansicht der Verfasser für die automatische Bestimmung des Metalls am geeignetsten sind.

Insbesondere wurde die Oxydation des Metalls in verteilter Form und das

Bibliographie p. 79/80.

Verhalten der basischen Stoffe, die zum Kupfer-II Hydroxyd führen, untersucht.

Eine grosse Zahl von Fällungsreagentien wurde verworfen, da sie entweder nicht zu quantitativer Ausscheidung führen, nicht die Formeln besitzen, welche ihnen ursprünglich zugeschrieben worden waren, oder weil die Thermolyse der entstehenden Niederschläge keine horizontale Stufe aufweist.

Dagegen liefern Cupferron und Neocupferron mit Kupfer Komplexe, welche bis gegen 100° erhitzt werden können; hierauf gründen sich neue gravimetrische Analysen.

Eine Anzahl Fehler wurden hervorgehoben; so kann Kupfer-I Sulfid nicht als solches gewogen werden. Nach Übergang in das Sulfat, verwandelt es sich in Oxyd, das den gleichen Kupfergehalt hat.

Die Verfasser haben schliesslich ein einfaches Verfahren zur Herstellung des Kupfer-II Sulfides und des Kupfer-II Thiocyanates gefunden, welches bisher wenig bekannt war.

Kupfer ist ein einfacher Stoff, für den am meisten gravimetrische Reagenzien vorgeschlagen worden sind, aber die kritische Untersuchung führt zu dem Schlusse, dass nur ungefähr 12 davon für alle praktischen Fälle annehmbar sind und gültige Resultate geben.

BIBLIOGRAPHIE

[1] F. Hecht, J. Donau, *Anorganische Mikrogewichtsanalyse*, Wien, 1940, Springer-Verlag, page 161.
[2] Dr. Fuchs, *J. prakt. Chem.*, 17 (1839) 160.
[3] F. Hartwagner, *Z. anal. Chem.*, 52 (1912) 17; P. Hersch, *Analyst.*, 63 (1938) 486.
[4] P. Jannasch, T. Seidel, *J. prakt. Chem.*, 91 (1915) 152; P. Jannasch, K. Biedermann, *Ber.* 33 (1900) 631.
[5] P. B. Dallimore, *Pharm. J.*, 29 (1908) 271.
[6] G. E. Perkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 24 (1902) 478.
[7] A. Bayer, *Z. anal. Chem.*, 51 (1912) 733.
[8] C. Reichard, *Ber.*, 31 (1898) 2166.
[9] W. Vaubel, *Z. angew. Chem.*, 22 (1909) 1716; *Z. anal. Chem.*, 49 (1910) 314.
[10] W. Gibbs, *Z. anal. Chem.*, 7 (1868) 258.
[11] L. S. Malowan, *Mikrochem.*, 26 (1939) 319.
[12] A. Hemmeler, *Ann. chim. applicata*, 26 (1936) 237.
[13] P. Jannasch, O. Routala, *Ber.*, 45 (1912) 598.
[14] F. Pisani, *Compt. rend.*, 47 (1858) 294.
[15] E. Riegler, *Z. anal. Chem.*, 43 (1904) 214.
[16] J. Girard, *Ann. chim. anal.*, 4 (1899) 382.
[17] A. Recoura, *Bull. soc. chim.*, 7 (1910) 832.
[18] M. Vogtherr, *Ber. deutsch. pharm. Gesellschaft*, 8 (1898) 228; J. Klein, *Rep. Anal. Chem.*, 7 (1887) 629.
[19] I. M. Kolthoff, G. H. P. van der Meene, *Z. anal. Chem.*, 72 (1927) 337; L. Rivot, *Compt. rend.*, 38 (1854) 868; G. Fenner, I. Forschmann, *Chem. Ztg.*, 42 (1918) 205; J. Bodnar, V. Tolnay, *Z. anal. Chem.*, 120 (1940) 336.
[20] E. Votocek, J. Pazourek, *Chem.-Ztg.*, 42 (1918) 475; *J. Soc. Chem. Ind.*, 37 (1918) 751.
[21] C. Mahr, *Z. anorg. Chem.*, 225 (1935) 386.
[22] E. Voyatzakis, *Bull. soc. chim. France*, 1 (1934) 1356.
[23] A. Classen, *Ber.*, 10 (1877) 1316; G. Bornemann, *Chem.-Ztg.*, 23 (1899) 565.
[24] F. R. Duke, *Ind. Eng. Chem.* (*Anal. Ed.*), 16 (1944) 750.
[25] R. Ripan, *Bul. Soc. Stiinte Cluj.*, 6 (1931) 286; *C.A.*, 26 (1932) 1539.
[26] J. Dick, *Z. anal. Chem.*, 111 (1938) 260.
[27] H. Funk, M. Ditt, *Z. anal. Chem.*, 93 (1933) 241; P. Wenger, Z. Besso, *Mikrochem.*, 29 (1941) 240.
[28] R. J. Shennan, *J. Soc. Chem. Ind.*, 61 (1942) 164.
[29] R. J. Shennan, I. H. F. Smith, A. M. Ward, *Analyst.*, 61 (1936) 395.
[30] P. Râу, M. K. Bose, *Z. anal. Chem.*, 95 (1933) 400.
[31] I. Belluci, A. Chiucini, *Gazz. chim. ital.*, 49 (1919) 187.

[32] R. Fresenius, *Z. anal. Chem.*, 50 (1911) 42.
[33] O. Baudisch, S. Holmes, *Z. anal. Chem.*, 119 (1940) 241.
[34] G. F. Smith, *Chemical Co. Columbus.*, Ohio, 1940.
[35] S. S. Guha-Sircar, S. C. Bhattacharjee, *J. Ind. Chem. Soc.*, 18 (1941) 155.
[36] M. Jean, *Bull. soc. chim. France*, 10 (1943) 201; L. Ducret, *ibid.*, 12 (1945) 880.
[37] F. Feigl, *Ber.*, 56 (1923) 2083.
[38] R. Strebinger, *Mikrochem.*, 1 (1923) 72.
[39] F. Hecht, J. Donau, *Anorganische Mikrogewichtsanalyse*, Wien, 1940, Springer-Verlag, page 155.
[40] V. Hovorka, V. Sykora, *Chem. Listy*, 33 (1939) 275.
[41] R. Berg, *Z. anal. Chem.*, 70 (1927) 341.
[42] W. Fresenius, *id.*, 96 (1934) 433; S. Ishimaru, *J. Chem. Soc. Japan*, 55 (1934)201.
[43] R. Berg, *Z. anorg. Chem.*, 204 (1932) 208.
[44] R. Berg, H. Küstenmacher, *ibid.*, 204 (1932) 215; A. M. Zan'ko, A. K. Bursuk, *Zavodskaya Lab.*, 6 (1937) 675.
[45] A. K. Majumdar, *J. Indian Chem. Soc.*, 18 (1941) 419; voir aussi: J. R. Gilbreath, H. M. Haendler, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 14 (1942) 866.
[46] P. Rây, J. Roy-Chowdury, *J. Indian Chem. Soc.*, 18 (1941) 149.
[47] R. Berg, W. Roebling, *Angew. Chem.*, 48 (1935) 597.
[48] T. Umemura, *J. Chem. Soc. Japan.*, 61 (1940) 25.
[49] M. Kuraš, *Collection Czechoslov. Chem. Communs.*, 11 (1939) 367.
[50] G. Spacu, M. Kuraš, *Z. anal. Chem.*, 102 (1935) 24.
[51] J. A. Curtis, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 13 (1941) 349.
[52] Ž. Vejdilek, J. Vorisek, *Chem. Obzor*, 20 (1945) 138.
[53] H. Grossmann, I. Mannheim, *Chem.-Ztg*, 42 (1918) 17.
[54] M. Herrmann-Gurfinkel, *Bull. soc. chim. Belg.*, 48 (1939) 94.
[55] P. Spacu, *Z. anal. Chem.*, 115 (1939) 423.
[56] G. Spacu, G. Suciu, *Z. anal. Chem.*, 78 (1929) 329.
[57] G. Spacu, P. Spacu, *Z. anal. Chem.*, 89 (1932) 187.
[58] G. Spacu, J. Dick, *Z. anal. Chem.*, 78 (1929) 241.
[59] G. Spacu, C. G. Macarovici, *Z. anal. Chem.*, 102 (1935) 350.
[60] F. Buscarons, E. Loriente, *Anales fís. y quim.*, 44B (1948) 215.
[61] F. B. Ubeda, R. A. Perez, *id.*, 38 (1942) 159.
[62] G. Reichinstein, *Zavodskaya Lab.*, 15 (1949) 1407.
[63] N. I. Tarasevich, *Zhur. Anal. Khim.*, 4 (1949) 108.
[64] S. J. Das Gupta, *J. Indian Chem. Soc.*, 18 (1941) 43.
[65] Sudhir Chandra Shome, *Analyst.*, 75 (1950) 27.
[66] A. E. Spakowski, H. Freiser, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 486.
[67] P. E. Wenger, D. Monnier, Z. Besso, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 660.
[68] R. Schiff, N. Tarugi, *Ber.*, 27 (1898) 3437.
[69] A. K. Mallik, A. K. Majumdar, *Science and Culture*, 14 (1949) 477; *C.A.*, 43 (1949) 660.
[70] V. Hovorka, J. Vorisek, *Chem. Listy*, 36 (1942) 73.
[71] A. Jilek, J. Lukas, *Chem. Listy*, 19 (1925) 275.
[72] L. H. Lampitt, E. B. Hughes, P. Bilham, C. H. F. Fuller, *Analyst.*, 51 (1926) 327.
[73] P. E. Wenger, C. Cimerman, *Helv. Chim. Acta*, 14 (1931) 718.
[74] H. Flaschka, H. Jakobljevich, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 485.

Reçu le 12 janvier 1951

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

LVII. DOSAGE DU NIOBIUM*

par

MME URSULA M. DOAN ET CLÉMENT DUVAL
Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

On connaît jusqu'ici 6 modes de précipitation du niobium qui se ramènent tous, finalement, à la pesée de l'oxyde Nb_2O_5. Aucune de ces méthodes ne paraît s'imposer actuellement et un bon procédé de dosage reste encore à découvrir pour cet élément.

Nous envisagerons la précipitation par:

1 l'acide tartrique,
2 le cupferron,
3 l'hexaméthylène tétramine + le pyrogallol,
4 le tannin,
5 l'oxine,
6 l'acide phénylarsinique.

La matière première pour ce travail est de l'anhydride niobique spectrographiquement pur, fondu au creuset de platine avec l'hydrogénosulfate de potassium.

1. *Précipitation par l'acide tartrique*

Nous avons suivi les indications de SCHÖLLER ET WEBB[1] et SCHÖLLER[3]. La courbe de la Fig. 1 relative au précipité montre d'abord un rapide départ d'eau jusqu'à 74°, puis, la destruction s'opère et le palier relatif à l'anhydride niobique commence à 731°.

2. *Précipitation par le cupferron*

Ce réactif a été utilisé conformément aux données de SCHÖLLER ET WEBB[1] et PIED[2]; le précipité évolue rapidement (Fig. 2) et donne l'anhydride niobique au-dessus de 650°.

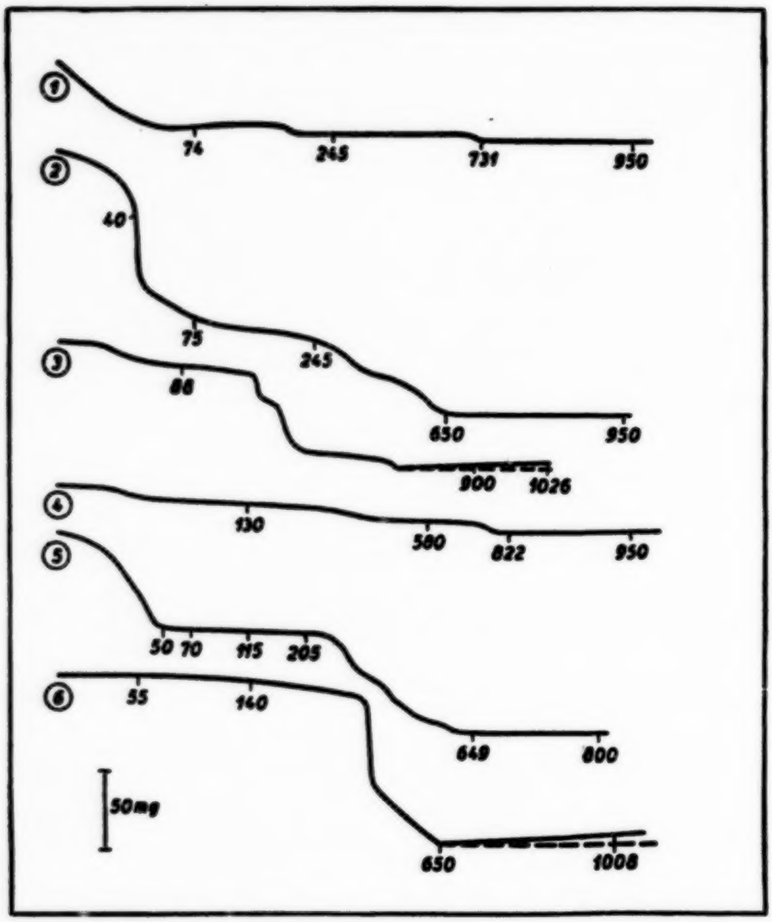
3. *Précipitation par l'hexaméthylène tétramine + pyrogallol*

ALIMARIN[5] qui a proposé la technique, indique de sécher le précipité entre 900 et 1000°. La courbe tracée (Fig. 3) est sans cesse décroissante jusqu'à 987°, mais, le résidu n'est pas l'anhydride niobique; on voit en effet la courbe monter lentement jusqu'à 1026° par suite d'un gain d'oxygène. Il faut donc sécher au moins à cette dernière température si le précipité reste dans le four, en contact avec les gaz de sa destruction.

---

* Pour LVI (Cuivre), voir Y. MARIN ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 6 (1952) 47.

Bibliographie p. 83.



Courbes de thermolyse des précipités à base de niobium:
Fig. 1. Avec l'acide tartrique; Fig. 2. Avec le cupferron; Fig. 3. Avec l'hexaméthylène tétramine + le pyrogallol; Fig. 4. Avec le tannin; Fig. 5. Avec l'oxine; Fig. 6. Avec l'acide phénylarsinique

4. *Précipitation par le tannin*

Le mode de travail de SCHÖLLER[3, 4] conduit à un précipité dont la courbe de thermolyse (Fig. 4) est tout à fait identique à celle donnée par l'acide tartrique. Le palier relatif à l'anhydride Nb_2O_5 commence alors à 822°.

Bibliographie p. 83.

5. *Précipitation par l'oxine*

SÜE[6] a proposé de sécher pendant 2 heures, à 115°, le précipité formé avec l'oxine. Il ne s'agit pas d'un composé défini, mais, d'un produit d'absorption, quantitatif d'ailleurs, qui retient des quantités variables d'oxine suivant le mode opératoire. Dans l'une de nos expériences, nous trouvons deux molécules d'oxine environ pour une d'anhydride niobique. La courbe tracée (Fig. 5) accuse d'abord un rapide départ d'eau jusqu'à 50°, puis, un palier mal défini entre 50 et 70°. Le précipité perd alors du poids assez lentement, mais nettement jusqu'à 205°. Le poids à 115° ne peut pas être constant. A 649°, l'oxine étant complètement détruite, le palier relatif à l'anhydride niobique commence.

6. *Précipitation par l'acide phénylarsinique*

Le précipité formé suivant ALIMARIN ET FRID[7] donne une courbe décroissant toujours jusqu'à 650°; à partir de là, la courbe remonte par gain d'oxygène et le poids constant en anhydride Nb_2O_5 s'obtient à partir de 1008°. La méthode paraît donc peu intéressante pour le dosage du niobium, mais, il appartiendra aux rayons X de nous renseigner sur la nature du produit apparu au minimum de la courbe (Fig. 6) et dont la formule calculée s'accorde approximativement avec Nb_2O.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont construit, avec la thermobalance de CHEVENARD, les courbes de thermolyse des précipités servant à doser gravimétriquement le niobium. La forme de pesée est toujours l'anhydride niobique. Aucune de ces méthodes ne s'impose pour l'avenir. Aucune d'elles ne convient pour le dosage automatique.

SUMMARY

With the help of the CHEVENARD thermobalance, the authors have traced the pyrolysis curves of the precipitates used for the gravimetric determination of niobium. None of these seems to afford any particular advantages; neither can any of them be recommended for the automatic determination.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Thermowaage von CHEVENARD haben die Verfasser die Thermolysekurven der Niederschläge gezeichnet, welche zur gravimetrischen Bestimmung des Niobs dienen. Die Verbindung welche gewogen wird ist immer Niob V-oxyd Nb_2O_5. Keine dieser Methoden ist so günstig, dass sie in Zukunft den anderen vorgezogen werden sollte und keine eignet sich zur automatischen Bestimmung.

BIBLIOGRAPHIE

[1] W. R. SCHÖLLER ET H. W. WEBB, *Analyst*, 54 (1929) 704.
[2] H. PIED, *Compt. rend.*, 179 (1924) 897.
[3] W. R. SCHÖLLER, *Analyst*, 54 (1929) 456.
[4] W. R. SCHÖLLER, *Analyst*, 61 (1936) 806.
[5] I. P. ALIMARIN, *Zavodskaya Lab.*, 13 (1947) 547; *C.A.*, 42 (1948) 4488.
[6] P. SÜE, *Compt. rend.*, 196 (1933) 1022.
[7] I. P. ALIMARIN ET B. I. FRID, *Zavodskaya Lab.*, 7 (1938) 913; *C.A.*, 33 (1939) 1623.

Reçu le 12 janvier 1951

SOME GENERAL ASPECTS OF FLUORIMETRIC DETERMINATIONS

by

H. BRAUNSBERG AND S. B. OSBORN

University College Hospital Medical School, London (England)

Fluorimetric methods are widely used in organic, biological and industrial chemistry. They are usually very sensitive but results are often influenced by small changes in experimental conditions and by impurities present. A general understanding of the physical laws involved, and the assumptions on which fluorimetric methods are based, as well as their limitations, is essential if such methods are to be used successfully.

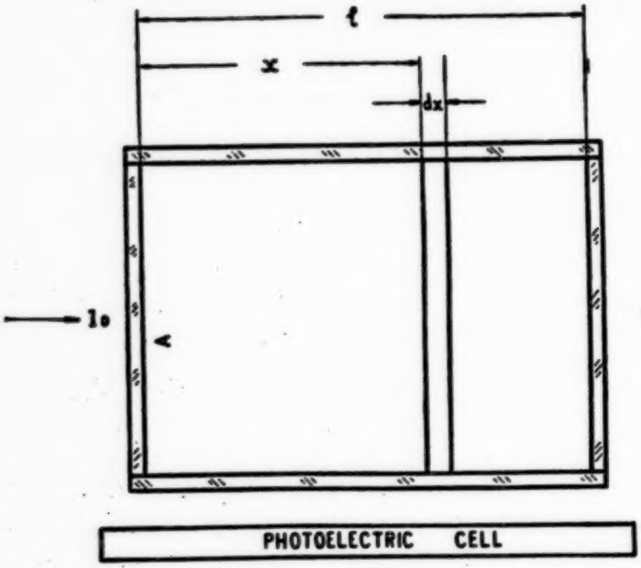


Fig. 1

It is for this reason that we wish to set out in detail some of the underlying principles of fluorimetry and to describe methods of increasing sensitivity and accuracy, and of correcting for some types of interfering impurities.

FUNDAMENTAL CONSIDERATIONS

Consider a cell C (Fig. 1) filled with a fluorescent material of extinction coefficient at unit concentration of a and let the concentration of material be c. Let radiation of intensity I_0 be incident on a side of area A and consider the direction of observation at right angles to the direction of the incident radiation. (This arrangement facilitates separation of the fluorescent radiation from the incident radiation). Let the total radiant energy of fluorescence falling on the photoelectric cell be E_p and let the quantity observed (*e.g.*, the meter deflection) be proportional to E_p.

Let us assume that BEER'S AND LAMBERT'S Laws hold, *i.e.*, that the absorption

References p. 95.

of incident radiation follows an exponential law with respect both to thickness of absorbing solution and to its concentration, and further that the fluorescent radiation experiences no absorption in its emergence. Consider an element of volume having a cross-sectional area A and a thickness dx, at a distance x from that side of the cell through which the incident radiation enters. Let us assume that dE_p, the fluorescent energy reaching the photoelectric cell due to fluorescence in the element considered, is proportional to the amount of radiant energy, dE_a, absorbed in the element, so that

$$dE_p = BdE_a \ldots\ldots\ldots\ldots \ (1)$$

where B is a constant. Further let dE_p be independent of x, an assumption which is very nearly true if the photoelectric cell has dimensions about the same as those of the side of the cell which it faces.

Now the intensity of radiation incident on the element is $I_0 e^{-xac}$ and the intensity of radiation emerging from the element, $I_0 e^{-(x+dx)ac}$.

Hence the quantity of radiant energy absorbed in the element equals the cross-sectional area multiplied by the difference of these two intensities, *i.e.*,

$$\begin{aligned} dE_a &= AI_0\,[e^{-xac} - e^{-(x+dx)ac}] \\ &= AI_0\,e^{-xac}\,[1 - e^{-dx\cdot ac}] \end{aligned}$$

Since $acdx$ is small, this becomes

$$dE_a = AI_0\,ace^{-xac}dx$$

and from (1)

$$dE_p = B\cdot dE_a = B\cdot AI_0\,ace^{-xac}dx$$

Hence

$$E_p = ABI_0\,a\,c\int_0^l e^{-xac}\,dx = ABI_0[1-e^{-lac}] \ldots\ldots \ (2)$$

This is the simplest rigorous relationship between these quantities. Expansion of the expression in the bracket gives:

$$\begin{aligned} E_p &= ABI_0\,\left[lac - \frac{(lac)^2}{2!} + \frac{(lac)^3}{3!} - \ldots\ldots\ldots\ldots\right] \\ &= ABI_0\cdot lac\,\left[1 - \frac{lac}{2} + \frac{(lac)^2}{6} - \ldots\ldots\ldots\ldots\right] \ldots\ldots\ldots \ (3) \end{aligned}$$

If lac is less than 0.05, $\frac{lac}{2}$ is less than 0.025 and $\frac{(lac)^2}{6}$ is not more than 0.0004 so that all terms other the first can be neglected, and

References p. 95.

$$E_p = ABI_0 \cdot l\,a\,c \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

$$= BVI_0 \cdot a\,c \text{ (where } V = \text{volume of solution)}$$

$$= BE_0\,lac \text{ (where } E_0 = \text{incident light energy)}$$

If *lac* is greater than 0.05 but less than 0.25, then $\frac{lac}{2}$ is between 0.025 and 0.12 and cannot be neglected while $\frac{(lac)^2}{6}$, being less than 0.01, is negligible and (3) becomes:

$$E_p = ABI_0\,l\,a\,c\left[1 - \frac{lac}{2}\right] \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Now *a* depends on the substance to be measured, *c* is its concentration and *l* the length of the light path in the cell. *la* is thus constant when a given substance is used in a given container, and then *l a c* increases as *c* increases. Hence if E_p is plotted against small values of *c* a straight line is obtained. If *c* lies between $\frac{0.05}{la}$ and $\frac{0.25}{la}$ the line becomes curved and obeys equation (5). This effect must not be confused with quenching and there is no reason why the curved portion should not be used quantitatively, as is the straight portion. On the whole, however, it is most satisfactory to work at such concentrations that *l a c* is less than 0.05 and the limiting concentration $c_{\max}$ may be determined readily by absorptiometric methods. The fluorescence is directly linked with the absorption spectrum (or some part of it) and knowledge of the latter can help to facilitate correct choice of primary filters.

SENSITIVITY AND RANGE

BEER's Law can be written

$$\log_e I_0/I = \log_e E_0/E = l\,a\,c,$$

since intensity is measured as the amount of radiant energy per sq. cm.

E is the radiant energy transmitted and hence $E = E_0 - E_a$ and

$$\log_e \frac{E_0}{E_0 - E_a} = l\,a\,c.$$

In absorptiometry, *c* is thus determined by measuring the ratio of E_0 to $(E_0—E_a)$. When E_a is very small $(E_0—E_a)$ approaches E_0, and very small differences can no longer be determined with accuracy. If a substance fluoresces, however, we have a means of estimating E_a itself since E_p is proportional to E_a. Instruments of high sensitivity can then be used, and much smaller concentrations determined.

The sensitivity thus depends, in the first place, on the experimental measurement of E_p, the fluorescent light energy falling on the photocell. This necessitates the use of highly efficient photocells and sensitive galvanometers. Now E_p should be as large as possible for a given value of c. By differentiating equation (4) we obtain

$$\frac{dE_p}{dc} ABI_0 \, l a \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \quad (6)$$

$\frac{dE_p}{dc}$ is the rate of change of fluorescent energy with concentration, *i.e.*, it is a measure of the sensitivity of the fluorimetric method. a and B depend of the substance concerned and on the instrumental arrangement. A and l depend on the shape and size of the cell containing the solution, and I_0 on the lamp and lamp filter. The greater all these quantities the higher will be the sensitivity. Methods for securing the most favourable conditions will given later.

Let $E_{\min}$ be the smallest amount of fluorescent energy that can be estimated on a given instrument and $c_{\min}$ the corresponding concentration of the substance. We have already shown that, for the linear equation (4) to hold,

$$c_{\max} = 0.05/la.$$

Now

$$c_{\min} = \frac{1}{la} \cdot \frac{E_{\min}}{ABI_0},$$

and hence

$$c_{\max} - c_{\min} = \frac{1}{la}\left[0.05 - \frac{E_{\min}}{ABI_0}\right] \, . \, . \, . \quad (7)$$

$E_{\min}$ is constant for a given instrument and $(c_{\max} - c_{\min})$ is the range on concentrations of a particular substance for which a given instrument can be used, c being directly proportional to E_p. Inspecting equations (6) and (7) together, it is clear that increase of I_0 and A results in increased sensitivity and range; as will be shown later, the value of B cannot easily be adjusted. Increase in a and l, however, will increase the sensitivity but reduce the range, and it is obvious that a compromise must be reached. The cost of extreme sensitivity is a severely limited range. If, however, for a particular solution a is relatively small, l, and hence the sensitivity, may be increased while a sufficient range is still preserved.

The highest possible light intensity, I_0, should always be used, and this is considerably reduced if low transmission filters are used as primary (lamp) filters. Although a fairly selective filter has advantages, the most selective ones usually have low transmissions, and sensitivity is lost. In general it is better to have a less selective filter with high transmission.

References p. 95.

The constant B (equation (1)) can be considered as the product of Q and G, where Q is the fluorescence yield of the substance and G is a geometrical factor depending on the experimental arrangement. Q is defined by

$$E_f = Q\,E_a,$$

where E_f is the total fluorescent energy emitted in all directions throughout the solution.

$$\text{Then } E_p = B\,E_a = Q\,G\,E_a = G\,E_f$$

Now Q is constant for a given substance in the absence of quenchers. G is the fraction of the total fluorescent energy incident on the photoelectric cell, and depends on the size and shape of the photocell, its position relative to the solution, the size and shape of the cell containing the solution, etc. Its magnitude can only be adjusted to increase sensitivity by a method of trial and error.

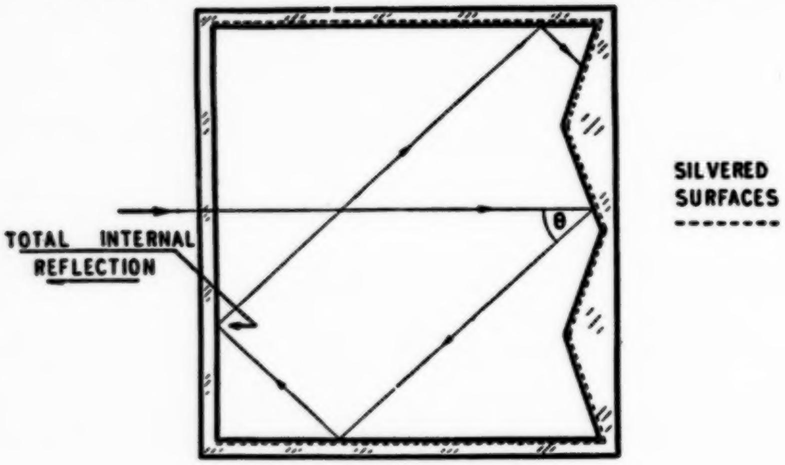


Fig. 2

For a constant concentration c, increase of A and l increases sensitivity. The largest range, however, is obtained by high values of A and low values of l, and this consideration should be borne in mind so that glass containers are used which intercept as much of the light beam as possible. l, the light path in the solution, can, however, be increased by a suitable arrangement of reflectors in order to measure extremely small concentrations. Two such arrangements have been designed, the first for use in our own instrument, the second requiring an entirely different instrumental design.

A glass container of the shape shown in Fig. 2 and silvered as indicated will

References p. 95.

considerably increase l, the length of the light path in the solution. Neglecting the light path after the second reflection at the serrated surface, this increase can be shown to be a factor of $(1 + 2r \sec \Theta)$, where Θ is the angle through which light is deflected at first reflection and r is the reflectivity of the surface. For $\Theta = 50^\circ$ and $r = 0.9$ this factor is 4 and it may be expected that further cross reflections will give a higher value experimentally. Further sensitivity (by a factor of $1 + r$) is obtained by silvering the surface opposite the photocell. (A similar advantage at greater expense is gained by using two photocells, one on each side of the container, as is done in the new Hilger instrument).

Fig. 3 shows a prismatic container in which the light path length is doubled and, because of reflections, the photocell "views" a volume of solution which appears to be approximately $2\ (l + r)$ times that actually present.

It must be noted that in the former case $l\,\alpha\,c\ (1 + 2 \sec \Theta)$ and in the latter case $2\ l\,\alpha\,c$ must respectively be less than 0.05 for the linear relationship between c and E_p to be valid. In each case the sensitivity is increased nearly eight times: in the former case the range is quartered, but in the latter case it is only halved.

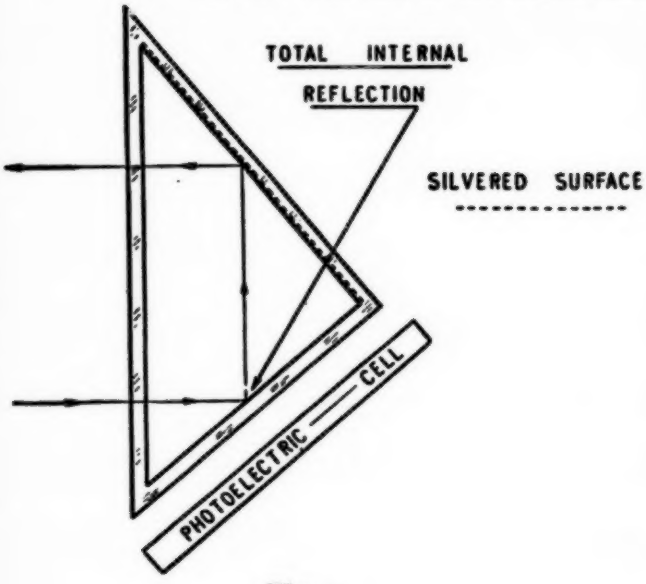


Fig. 3

It sometimes happens that the experimental arrangement which best produces fluorescence in a particular solution also produces some fluorescence in the glass container which cannot be prevented from reaching the photocell. In such a case it is necessary to measure the fluorescence of the empty glass container, and to subtract this from all other readings in order to arrive at a value for the fluorescence arising from the solution. Such "blank" fluorescence can be a serious limitation of sensitivity and accuracy, and the use of photocells and galvanometers of increased sensitivity gives no advantage. A glass container with reflecting surfaces as shown, *on the inside* of the glass, can give considerably increased sensitivity even under such conditions, since fluorescence reaching the photocell from the glass can be much reduced whereas that from the solution is increased.

EFFECTS OF THE PROPERTIES OF THE SOLUTION ON FLUORESCENCE

1. *Quenching*

The exact mechanism of true quenching is complex and much work has been done to elucidate it. An account with numerous references has been given by PRINGSHEIM, but it may be of some use here to consider a few of the results which may have a bearing on fluorimetric determinations.

Quenching is characterized by the following properties which distinguish it from other similar effects:

(i) Light absorption is unaffected.

(ii) The reduction of fluorescence is the result of a decrease of the fluorescence yield, Q, of the compound.

(iii) The mean lifetime, τ, of the excited molecule is also reduced.

Quenching is believed by many workers to be due to collisions between excited molecules and stable molecules, in which excitation energy is dissipated otherwise than by fluorescence. Such collisions may involve molecules of a foreign substance (giving quenching by impurities) or those of the fluorescent substance itself (self-quenching).

Now the longer the mean lifetime, τ, of the excited molecule, the greater is the probability that such a collision will occur. Hence, phosphorescence and fluorescence processes, for which decay is slow, will be particularly susceptible to quenching and this has been shown to be the case.

Increase in temperature will generally decrease both Q and τ, the ratio Q/τ remaining approximately constant. It may be noted in passing that increase in temperature produces effects exhibiting the above properties of quenching.

The viscosity of the medium will affect the number of quenching collisions in two ways. The greater the viscosity of the solution, the smaller is the probability of a quenching collision occurring. If, however, the quenching efficiency is low, unactivation of the excited molecule may not occur at the first collision and the probability of a second collision between the same two molecules is greater the more viscous the solution. Thus the lower the quenching efficiency the greater the effect of changes in the viscosity of the medium. Such changes may be the result of temperature fluctuations or the presence of other impurities.

The ionic strength μ of the solution will affect fluorescence if the fluorescent molecules, or the quencher, or both, carry charges. Temperature changes and impurities may affect μ and thereby alter the fluorescence.

The pH of the solution may also be important. Some fluorescent substances are, in fact, so susceptible to changes in pH that they can be used as indicators. In some cases, this is a result of a shift in the absorption spectrum and cannot be considered a quenching effect.

An equation for quenched fluorescence which has some practical use is given by DANCKWORTT (1940) (p. 63)

$$F = F_0 \cdot \frac{1}{1 + bc'} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

where F is the observed fluorescence, F_0 the fluorescence produced by the same amount of the pure compound, c' the concentration of the quencher, and b a constant for a given quencher.

In practice it is possible to use this equation to determine F_0 approximately in the following way.

F is determined for the impure solution, and to an equal volume of the solution is added a known amount of the substance to be estimated. The total fluorescence F_T is measured and this is given by:

$$F_T = (F_0' + F_0) \cdot \frac{1}{1 + bc'} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

where F_0' is the fluorescence of the added quantity of the pure compound.

Dividing (9) by (8)

$$\frac{F_T}{F} = \frac{F_0' + F_0}{F_0} = \frac{F_0'}{F_0} + 1$$

Hence $F_0 = \frac{F_0' \, F}{F_T - F}$ all quantities on the right-hand side of the equation being known. If $F_0 = F$ (*i.e.*, if there is no quenching) then $F_T = F_0 + F_0'$ and this serves as a test for the presence of quenching.

2. *Chemical combination*

Impurities may combine with the fluorescent substance to give a compound which fluoresces more or less than that to be estimated. Such an effect will be accompanied by changes in the absorption spectrum, and cannot therefore be classed as quenching. This effect will depend on the concentration of the impurity and of the fluorescent substance, and it is difficult to use a fluorimetric method in such a case. Temperature may have a marked influence on the formation of such a compound and it may thus be possible to reduce the effect by careful choice of temperature. Some fluorescent compounds polymerise at higher concentrations, with a resulting decrease in fluorescence. Here again careful choice of temperature and concentrations may reduce such effects.

3. *Absorption of light by impurities*

Where an impurity absorbs the exciting radiation and does not itself fluoresce or quench fluorescence, it can, nevertheless, restrict the range over which a linear relationship exists between c and E_p. If the concentration of such an impurity is c' and its extinction coefficient at unit concentration is β, then (following our previous method of notation) the absorption of radiation in the small element of volume is

$$AI_0\, e^{-x(ac+\beta c')} \cdot (ac+\beta c')\, dx$$
$$= AI_0 ac e^{-x(ac+\beta c')} \cdot dx + AI_0 \beta c' e^{-x(ac+\beta c')} \cdot dx$$

Now the first term refers to absorption by the fluorescent material and the second to absorption by the non-fluorescent impurity.

Hence

$$dE_p = ABI_0 ac e^{-x(ac+\beta c')} \cdot dx$$

whence

$$E_p = \frac{ABI_0 ac}{ac+\beta c'}\left[1 - e^{-l(ac+\beta c')}\right]$$
$$= \frac{ABI_0 ac}{ac+\beta c'}\left[l(ac+\beta c') - \frac{l^2(ac+\beta c')^2}{2\,!} + \ldots\ldots\right]$$
$$= ABI_0 lac\left[1 - \frac{l(ac+\beta c')}{2} + \ldots\ldots\right]$$

If $\frac{l(ac+\beta c')}{2}$ is small enough for it to be neglected,

$$E_p = ABI_0 lac \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10),$$

as for the pure substance, and the effect of the impurity is negligible.

If $\frac{l(ac+\beta c')}{2}$ is large enough for it to be significant, but all higher powers to be neglected, then

$$E_p = ABI_0 lac\left[1 - \frac{l(ac+\beta c')}{2}\right] \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

If the impurity also fluoresces, with a fluorescence constant of B', then a similar argument will demonstrate that

$$E_p = AI_0 l(Bac + B'\beta c')\left[1 - \frac{l}{2}(ac+\beta c')\right] \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

which reduces to equation (11) when $B' = 0$.

References p. 95.

Quantitative determination of c can be made even under these circumstances, provided that B' and $\beta c'$ are relatively small. For small values of ac equations (11) and (12) are of the form

$$E_p = Kc + L$$

where K and L are constants. By increasing the concentration of the fluorescent substance to be determined by known amounts, and each time measuring the resulting E_p values, K and L can be determined, and hence the original concentration of fluorescent substance.

Again, an impurity which does not quench may absorb fluorescent radiation during its emergence from the solution. If the extinction coefficient for such an effect is σ, the breadth of the container (in the direction in which it is viewed) is b, and its heigh h, an argument similar to the above can show that

$$E_p = \frac{hBI_0}{\sigma c'} [1 - e^{-lac}] [1 - e^{-b\sigma c'}]$$

and thus for small values of lac,

$$E_p = \frac{hBI_0}{\sigma c'} \cdot lac [1 - e^{-b\sigma c'}]$$

If $b\sigma c'$ is also very small, this reduces to

$$E_p = hB I_0 \, lac \cdot b$$

This effect can be distinguished from the effect described by equation (11) by altering the shape of the container in such a way that A and B are kept constant, and noting any resulting change in E_p.

INSTRUMENTS

A number of fluorimeters are now available and some of these have been described with photographs by SNELL AND SNELL (1948).

We have used the older Hilger instrument, some of the disadvantages of which have been removed in the new model.

A serious difficulty arose from the fact that the photoelectric cell was not protected from room light during the exchange of experimental solutions. This disturbed its working for quite long periods and had to be obviated. Initially we used the instrument in a dark room, but a light-tight sliding shutter has now been fitted between the photoelectric cell and the solution, and this shutter is closed except when a reading is being taken.

The fluorimeter was supplied with a logarithmically ruled scale (as for absorptiometry). To arrive at a value for fluorescence intensity it is necessary to take antilogarithms of all readings. We understand that the new model has linear as well as logarithmic rulings, and the linear scale should be used in fluorimetry.

Since the Hilger instrument is null-reading, all measurements of fluorescence intensity are relative, and must be compared with a standard solution. With an unknown stronger than the standard, the reading indicates the factor (or, in our case, $\log_{10}$ of this factor) by which the unknown is stronger than the standard. When an unknown is compared with a stronger standard, the reading indicates the factor (or its logarithm) by which the standard is stronger than the unknown. In the latter case, the reciprocal of the scale factor is the ratio of the strength of the unknown to that of the standard, a ratio less than unity and directly comparable in meaning with the scale factor obtained in the former case. On the logarithmic scale, the equivalent of reciprocation is a change of sign. It is thus easy directly to compare unknowns some of which are stronger and some weaker than a given standard.

LITERATURE

Much further information can be found in textbooks such as those by PRINGSHEIM (1949), by DANCKWORTT (1940), by DE MENT (1945) and by BOWEN (1946). On the practical aspects of fluorescence phenomena much can be learned from the books by RADLEY AND GRANT (1935), DHÉRÉ (1937) and in the sections on fluorescence by KAUFFMANN in ABDERHALDEN'S Handbuch (1925) and by W. WEST in WEISSBERGER'S Physical Methods (1949). A good account with many references has recently been published by BANDOW (1950).

LOOFBOUROW (1943) and LOTHIAN (1941 en 1942) among others, have derived from BEER'S Law the linear relationship between fluorescence and concentration, and have determined its limits. Our derivation, however, is capable of considerable extension, as has been shown.

ELLINGER (1942) has given some fundamental conditions which must be satisfied for fluorimetric determinations to be successful. Some of the theoretical aspects have been dealt with very adequately by FIKENTSCHER (1932).

ACKNOWLEDGEMENT

The fluorimeter was purchased with a grant to Prof. W. C. W. NIXON from the Central Research Fund, University of London.

References p. 95.

SUMMARY

We wish to summarise some of the factors which must be considered in order to choose the best possible conditions for fluorimetric determinations:

1. The absorption spectrum of the fluorescent compound,
2. the fluorescence spectrum,
3. the brightness of the light source,
4. adequate sensitivity of the photocell system,
5. influence of impurities.

RÉSUMÉ

Les auteurs décrivent quelques principes fondamentaux leur ayant permis d'établir les conditions les meilleures pour des dosages fluorimétriques: spectre d'absorption du composé fluorescent, spectre de fluorescence, intensité de la source lumineuse, sensibilité obtenue avec la cellule photoélectrique, impuretés

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser geben eine Übersicht über einige Faktoren, welche bei der Wahl der besten Bedingungen für fluorimetrische Bestimmungen beachtet werden müssen: Absorptionsspektrum der fluoreszierenden Verbindung, Fluoreszenzspektrum, Helligkeit der Lichtquelle, genügende Empfindlichkeit der Photozelle, Einfluss von Verunreinigungen.

REFERENCES

Fritz Bandow, *Lumineszenz; Ergebnisse und Anwendungen in Physik, Chemie und Biologie*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1950).

E. J. Bowen, *The Chemical Aspects of Light*, Oxford (1946).

P. W. Danckwortt, *Lumineszenz-Analyse*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 4th Edition (1940).

De Ment, *Fluorochemistry*, Chemical Publishing Co. Inc., Brooklyn, N.Y. (1945).

Ch. Dhéré, *La Fluorescence en Biochimie*, Les presses universitaires de France (1937).

P. Ellinger, *Biochem. J.*, 36 (1942) (xiii).

R. Fikentscher, *Biochem. Z.*, 249 (1932) 257.

H. Kauffmann, in Abderhalden's *Handbuch der Biologischen Arbeitsmethoden*, 2 I (Physikalische Methoden) p. 131: Methoden zur Untersuchung von Fluoreszenzerscheinungen. Urbau & Schwarzenberg, Berlin & Vienna (1925).

Loofbourow, *Vitamins and Hormones*, Academic Press, 1 (1943) 145-151.

G. F. Lothian, *J. Sci. Inst.*, 18 (1941) 200.

G. F. Lothian, *J. Soc. Chem. Ind.*, 61 (1942) 58.

P. Pringsheim, *Fluorescence and Phosphorescence*, Interscience Publ. Inc., New York (1949).

J. S. Radley and J. Grant, *Fluorescence Analysis in Ultraviolet Light*, Chapman and Hall, London (1935).

F. D. Snell and C. T. Snell, *Colorimetric Methods of Analysis*, 3rd Edition, Van Nostrand, New York (1948).

W. West, in *Physical Methods of Organic Chemistry*, edited by A. Weissberger, 2nd. ed., Interscience Publishers Inc., New York (1949). Part II Chapter XXII pp. 1439-1448.

Received February 26th, 1951

COMMUNICATION PRÉLIMINAIRE

ISOLEMENT DU TECHNÉTIUM

par

SUZANNE TRIBALAT ET JACQUELINE BEYDON

Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris et Laboratoire du Commissariat à Energie Atomique, Paris (France)

Le technétium artificiel est le plus souvent obtenu par bombardement du molybdène par les neutrons. Il prend également naissance au cours de la fission de l'uranium. La séparation de l'élément des produits irradiés est toujours délicate et nécessite l'addition d'entraîneur.

Nous avons mis au point une séparation quantitative du technétium pur, séparation qui évite de recourir à des réactions de précipitation et supprime l'emploi d'entraîneur.

L'expérience nous a montré que l'ion TcO_4^-, comme les ions MnO_4^- et ReO_4^- donne avec les cations tétraphénylarsoniques $(C_6H_5)_4As^+$ un sel extractible par le chloroforme. Pour isoler le technétium du molybdène irradié par neutrons nous avons adopté le mode opératoire suivant:

L'oxyde molybdique irradié est dissous dans la soude en présence de persulfate et la solution rendue $5 \cdot 10^{-5}$ *M* en chlorure de tétraphénylarsonium est agitée 5 minutes avec un volume égal de chloroforme. La phase chloroformique après agitation contient tout le technétium et pas de molybdène, celui-ci n'étant pas extrait en milieu alcalin. Après séchage sur sulfate de sodium elle peut être lavée, à l'eau. Un premier lavage laisse le technétium dans la chloroforme tandis qu'un deuxième lavage prolongé fait repasser TcO_4^- en phase aqeuse.

Le technétium ($T = 6$ h) a été suivi par son activité β à l'aide d'un compteur-cloche. La deuxième eau de lavage contenant TcO_4^- nous a servi de solution étalon d'activité connue pour essayer de préciser la constante K' de l'équilibre $TcO_4^- + (C_6H_5)_4As^+ \rightleftharpoons (C_6H_5)_4AsTcO_{4\,CHCl_3}$. Pour cela nous avons déterminé le partage du technétium dans des conditions expérimentales variées et calculé K' d'après les formules établies précédemment dans le cas du rhénium.

Nous avons été gênées par la réduction de petites quantités de Tc (VII) au cours de l'extraction mais nous pensons cependant pouvoir conclure à une valeur de K' de l'ordre de $3 \cdot 10^{-7}$.

Nous avons également isolé le technétium dans de l'uranium irradié par neutrons. Cet uranium contient tous les produits de fission, mais seul l'iode doit être séparé avant d'extraire le technétium. On peut opérer de la manière suivante:

Bibliographie p. 97.

L'oxyde U_3O_8 irradié est dissous dans l'acide sulfurique dilué en présence de quelques γ d'iodure. On ajoute du persulfate, extrait l'iode libéré avec du toluène et fait ensuite bouillir la solution. On alcalinise avec du carbonate d'ammonium chauffe à nouveau avec du persulfate. Après refroidissement la solution est prête pour l'extraction du technétium que l'on réalise comme précédemment. Les autres produits de fission ne semblent pas contaminer le technétium extrait.

Ce travail sera publié ultérieurement avec plus de détails.

BIBLIOGRAPHIE

Extraction du rhénium
S. Tribalat, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 113.

Reçu le 17 novembre 1951.

REVUE DES LIVRES

Analyse Qualitative rapide des cations, par G. Charlot, D. Bézier et R. Gauguin. Ed. Dunod, Paris 1950, 46 pages.

Le Professeur Charlot, mondialement connu dans les centres scientifiques spécialisés en Chimie Analytique, a publié, en collaboration avec D. Bézier et R. Gauguin, un ouvrage dont nous avons l'honneur de faire l'analyse.

Sa nouvelle méthode permet d'identifier chaque cation en présence d'un ou de plusieurs autres, en concentrations 100 ou 1000 fois plus grandes, sans séparation préalable.

Cet ouvrage du Professeur Charlot et de ses collaborateurs est un des plus intéressants de la chimie analytique moderne.

Il est intéressant de constater qu'il est nécessaire actuellement, en chimie analytique, de faire appel à des nombreux domaines de la physicochimie, par exemple les potentiels d'oxydo-réduction, l'influence du pH, l'emploi de réactifs et de dissolvants organiques, la théorie des complexes et le masquage des ions, etc. La spécificité et la sensibilité jouent également un rôle important.

La méthode proposée permet de travailler sur de très petites quantités de substance, elle est rapide et élégante, elle évite de nombreux lavages, précipitations, filtrations et elle supprime l'emploi de l'hydrogène sulfuré. D'autre part, de nouveaux réactifs, plus sensibles et plus spécifiques, peuvent être incorporés directement et améliorer la méthode.

Nous adressons nos félicitations au Professeur Charlot pour son apport au développement évident et actuel de la chimie analytique, à laquelle il a tant contribué par ses magnifiques travaux et recherches.

F. Burriel-Martí (Madrid)

The Polarographic Method of Analysis, by O. H. Muller, 2ème Ed., 209 p. Chemical Education Publishing Co., Easton, Pa., 1951.

Nous avons eu beaucoup de plaisir à la lecture de ce petit traité de polarographie. L'impression y est soignée, la présentation agréable et la lecture facile. Ce livre présente de grandes qualités. L'auteur a le sens de la synthèse et a su extraire l'essentiel, de la foule des travaux effectués dans ce domaine. Le texte n'est jamais surchargé et les considérations théoriques ont été réduites au strict nécessaire. Après chaque exposé, on y trouve des applications soigneusement choisies et qui aident à la compréhension de cette élégante méthode d'analyse.

Ce livre n'est évidemment pas destiné aux spécialistes, car l'auteur a volontairement éliminé la plus grande partie des développements théoriques ardus dont la polarographie a fait l'objet au cours de ces dernières années. Cette nouvelle édition comprend, dans ses parties essentielles, une introduction sur l'électrolyse, un chapitre traitant de l'appareillage, les bases fondamentales de l'analyse quantitative et qualitative, un bref exposé sur les récents développements et les applications principales de la polarographie. L'auteur a profité de l'occasion pour préciser certaines définitions souvent mal comprises, ce qui apporte aujourd'hui encore des confusions dans la littérature.

Ce livre est particulièrement destiné aux étudiants et à tous ceux qui veulent s'initier à cette nouvelle méthode d'investigation.

D. Monnier (Genève)

Aspects of the constitution of mineral oils, by K. van Nes and H. A. van Westen, 484 pages, 108 illus., Hfl. 30.50. Elsevier Publishing Company, Inc., New York and Amsterdam, 1951.

Ce livre présente tout d'abord une classification moderne des huiles minérales, basée sur leur constitution chimique et retrace, selon nos connaissances actuelles, la genèse du pétrole. Puis, après avoir décrit les principales méthodes d'analyse physico-chimique des huiles minérales, en même temps que les divers systèmes de séparation et de fractionnement de celles-ci, les auteurs présentent une nouvelle méthode d'analyse structurale des différentes fractions du pétrole. Cet exposé est complété par des exemples d'application aux produits du pétrole.

Illustré de nombreuses tables, ce livre, d'impression très soignée, de part sa haute tenue scientifique, l'étendue et la nouveauté de la matière qu'il aborde, ne peut manquer d'intéresser les spécialistes de la chimie du pétrole.

G. Perret (Genève)

Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen, von Walter Reppe, Verlag Chemie, G.m.b.H., Weinheim-Bergstrasse und Berlin, 1951, VIII + 131 Seiten, 124 Abb.

Le petit ouvrage du Pr. Walter Reppe, Directeur de la „Badische Anilin und Soda-Fabrik", Ludwigshafen, fait le point de l'état actuel des acquisitions des chercheurs allemands, en matière de synthèses sous pressions élevées dans le domaine de l'acétylène.

Dans la première des trois parties de l'ouvrage, sont étudiées les lois de la décomposition de l'acétylène sous pression et par mise à feu au moyen de fils métalliques que l'on volatilise par courant électrique. La décomposition peut affecter l'allure d'une inflammation en vague, ou d'une explosion, ou enfin d'une détonation, la vitesse de propagation de chacun de ces phénomènes étant respectivement de l'ordre de quelques centimètres par seconde, ou de plusieurs mètres, et enfin de quelques kilomètres par seconde; l'augmentation de pression dans l'explosion atteint environ dix fois la pression initiale et peut être maîtrisée par une construction convenable des appareils, alors qu'il n'en est plus de même dans la détonation, qui comporte une variation de pression de l'ordre du centuple.

L'auteur étudie l'influence des divers paramètres sur ces phénomènes: température de volatilisation du fil métallique servant à la mise à feu, forme géométrique du contenant, mélange à l'acétylène de différents gaz, etc......; les particularités de l'appareillage d'étude sont décrites. Les mesures de sécurité pour le maniement de l'acétylène aux hautes pressions (en particulier soupapes, garnitures des chambres de réaction avec anneaux de Raschig ou matières inertes) sont déduites de ces essais, et elles serviront à la mise en œuvre des procédés de synthèse dont la suite de l'ouvrage comporte la mention ou l'étude détaillée.

Dans un second chapitre, sont étudiées les réactions générales de l'acétylène sous pression élevée; celles-ci sont divisées en quatre groupes; introduction du radical vinyle; du radical CH = C— de l'acétylène ou éthyne; cyclisation de l'acétylène ; enfin introduction du carbonyle CO^{--} par le moyen de l'oxyde de carbone.

La ,,vinylation'' conduit aux éthers, notamment l'éther vinylique-éthylique, et cette réaction constitue le principe de la synthèse de nombreux dérivés de haute valeur pratique, tels que par exemple l'acétaldéhyde, des résines synthétiques du groupe vinylique, des médicaments, etc.....

Plus importantes encore sont les acquisitions suscitées par les réactions d'addition du groupement acétylénique. Le butine-2-diol 1.4 obtenu par condensation directe de l'acétylène avec le formaldéhyde, est le point de départ d'un nouveau mode de synthèse du butadiène et par suite des bunas.

Du butinediol, résultent le butènediol et le butanediol, l'alcool propargylique, matières premières éventuelles en vue de l'obtention de produits de haute valeur du point de vue des applications, tels que l'anhydride maléique, l'acide succinique, l'érythrite, etc......

De l'alcool propargylique, l'auteur passe à de nombreuses substances d'importance capitale, telles que la glycérine, les dérivés pyrimidiques, dont il tire par exemple des médicaments.

A propos des réactions de cyclisation de l'acétylène, l'auteur mentionne, outre la synthèse du benzène, trop connue pour que l'on insiste à son sujet, celle du cycle octogonal, puis il décrit l'obtention de dérivés du cycle benzénique des types phtalique et térépahtlique. Enfin, dans un raccourci des plus suggestifs, il traite des réactions de condensation sous pression, si importantes, de l'acétylène avec l'oxyde de carbone, d'où résultent en particulier les dérivés acryliques, cinnamiques etc.....

Le troisième et dernier chapitre comporte une description détaillée de la technique industrielle. Sont traitées les fabrications de l'éther vinylique d'une part, du butinediol d'autre part, et de leurs dérivés. De nombreux détails, illustrés de schémas et de photographies, présentent les réalisations de l'usine de Ludwigshafen.

L'auteur montre en particulier les avantages techniques du procédé de condensation de l'acétylène avec le formaldéhyde, passant par le butanediol et le tétrahydrofurane, pour aboutir au butadiène, vis-à-vis du procédé classique, qu'il dénomme ,,à quatre échelons'', des usines de SCHKOPAU de HÜLS, lequel passe successivement par l'acétaldéhyde, l'alcool et le butylèneglycol. Le lecteur français trouvera en particulier un résumé de ce parallèle dans: Revue Générale du Caoutchouc — 1948 Juillet Vol. 25 p. 268.

La lecture de ce petit livre, très clair, illustré de schémas et de photographies bien présentés et bien réussis, est des plus agréable. Sous un volume restreint, il contient une foule d'enseignements. On peut regretter que les références bibliographiques amorcées de (1) à (7) dans le seul premier chapitre, ne se retrouvent pas en fin de l'ouvrage, et le lecteur est conduit à penser que la page 132, annoncée dans la table des matières, et qui devait comporter la bibliographie, a peut-être été omise lors de l'impression.

M. JEAN (Paris)

Die chemische Affinität, E. **Wiberg**, Walter de Gruyter und Co., Berlin, 1951, XII + 254 Seiten, 36 Abb., Ganzleinen DM.24.

La méthode thermodynamique est un instrument de travail puissant; beaucoup de chimistes cependant, effrayés par ses abstractions et, il faut le dire, par l'espèce d'anarchie qui caractérise la terminologie et la formulation thermodynamique, reculent devant l'effort et préfèrent s'en passer.

M. le Prof. E. **Wiberg** prétend réagir contre cette défection et veut prouver qu'une étude méthodique conduit rapidement à des résultats; il convient de l'en féliciter.

L'ouvrage est divisé en trois parties correspondant aux trois principes de la thermodynamique, soit aux trois formes d'énergie:

$$W_{\text{réaction}} = W_{\text{libre}} + W_{\text{liée}}$$

Le premier principe permet de définir ,,l'énergie de réaction" — à pression constante (enthalpie), et à volume constant — qui ne peut fournir qu'une mesure approchée de l'affinité chimique. La loi de **Hess** fournit l'exemple d'un cas particulier.

,,L'énergie libre" fait l'objet de la deuxième partie. La notion de ,,travail maximum" (systèmes réversibles) conduit tout naturellement aux ,,potentiels de réaction", soit: potentiels redox, chimiques, acide-base. Ces potentiels donnent des méthodes de mesure de l'affinité chimique. La loi de **Born-Haber** clôt ce chapitre.

Si les deux premières parties ne font intervenir que des transformations isothermes, le troisième principe — ,,énergie liée" — permet d'introduire la notion d'entropie. En tant que fonction de la température, celle-ci donne la possibilité de traiter le cas général des transformations non isothermes. L'auteur établit par exemple les équations de **Carnot-Clausius**, **Kirchhoff**, **Van 't Hoff**, etc. La méthode d'approximation de **Ulich**, appliquée au calcul du potentiel chimique et des entropies, chaleurs et travaux de réaction, termine cet exposé.

Les 30 dernières pages sont consacrées à des tables donnant le potentiel normal (redox, chimique, acide-base) et le travail de formation de nombreux composés, ainsi qu'à des exemples de calculs.

Si cet ouvrage ne forme qu'une introduction au vaste domaine de l'affinité chimique, il n'en sera pas moins un instrument de travail utile et apprécié, grâce à la clarté de sa conception et à ses nombreux exemples concrets. L'analyste en particulier y trouvera une aide précieuse pour résoudre les nombreux problèmes posés par les méthodes modernes d'analyses physico-chimiques.

G. **Barbezat** (Genève)

DER NACHWEIS VON QUECKSILBER(II) MIT CUPROJODID

von

E. VAN DALEN UND B. VAN 'T RIET

Chemisches Laboratorium der Freien Universität, Amsterdam (Niederlande)

EINLEITUNG

Die Reaktion von Hg^{+2} mit CuI wurde im Jahre 1921 von P. ARTMANN[1] untersucht. Er erkannte die Bildung von Cu_2HgI_4 als die Ursache der roten Farbe, die das CuI in einer Lösung von Hg^{+2}-Ionen annimmt.

Obwohl die schon von ARTMANN angegebene hohe Empfindlichkeit dieser Reaktion sogar zu ihrer Verwendung zur quantitativen kolorimetrischen Bestimmung von Spuren Quecksilber geführt hat[2], ist sie dagegen in der qualitativen Analyse wenig beachtet worden, vielleicht weil ARTMANN erwähnt, dass Bi^{+3} schon in ziemlich kleinen Konzentrationen gleichartig reagiert und dass, wegen der Färbung des Cuprojodids infolge von Luftoxydation, immer ein Blindversuch notwendig ist. Wohl haben in jüngster Zeit BURFORD UND WICHROWSKI[3] die Reaktion zum empfindlichen Nachweis von Hg^{+2} in der Schwefelwasserstoffgruppe verwendet.

Wir haben diesen Nachweis in Form einer Tropfreaktion einer ausführlicheren Prüfung unterzogen und gefunden, dass er bei richtiger Ausführung nicht bloss empfindlicher ist als früher angegeben wurde, sondern auch, dass Bi^{+3} nicht reagiert und dass die Reaktion spezifisch für Hg^{+2} ist. Zu letzterer Aussage ist aber zu bemerken, dass einige der seltensten Elemente (Rb, Cs, Ga, In, Ge, Re, Ru, Os, Ir, die meisten seltenen Erden) nicht geprüft wurden.

AUSFÜHRUNG DER REAKTION

Anfänglich wurde eine Aufschlämmung von CuI in Wasser verwendet; die störende Verfärbung durch Luftoxydation liess sich völlig durch Zufügung einer sehr geringen Menge Bisulfit unterdrücken. Ein Tropfen dieser Suspension wurde auf dickes Fliesspapier gebracht und nach dem Einziehen der Flüssigkeit wurde mittels einer dickwandigen Kapillare ein Tropfen der zu prüfenden Lösung auf die Cuprojodidschicht gebracht. Bequemer war untenstehende Ausführung, bei

Literatur S. 104.

der ebenfalls Sorge getragen war für Anwesenheit von Sulfit und überschüssiges Cu^{+2}, so dass das Reagens keine freien Jodid-Ionen enthalten konnte. Bi^{+3} reagiert dann nicht mit dem CuI.

Auf Tüpfelpapier oder Filtrierpapier S. & S. Nr. 598 werden nacheinander gebracht:

ein Tropfen KI-Na_2SO_3 (5% KI, 20% $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$),

ein Tropfen $CuSO_4$ (5% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in HCl 1*N*), dann mit einer Kapillare

ein Tropfen der zu prüfenden salzsauren oder salpetersauren (1*N*) Lösung. Ein roter Fleck zeigt die Anwesenheit von Hg^{+2} an; bei äusserst geringen Konzentrationen ist der Fleck orange. .

Empfindlichkeit: 0.003 μg in 0.03 ml (1 : 10^7).

Bei dieser Ausführung ist das im Papier gefällte CuI entweder sofort oder nach einigen Sekunden rein gelblichweiss. Bisweilen ist es schwach bläulich gefärbt, hellt sich dann aber beim Aufbringen der sauren Probelösung sofort auf. Am Rande können, namentlich in Anwesenheit von manchen Begleitionen, z.B. Bi^{+3}, dunkle Verfärbungen eintreten, die für die Beurteilung des Nachweises ohne Belang sind. Diese Verfärbungen sind von der Mitte, wo die Kapillare aufgesetzt wurde, durch eine weisse Zone getrennt; die Reaktion ist immer unzweideutig. Auch die *nach* Ausführung der Reaktion öfters langsam eintretenden Verfärbungen werden nicht in Betracht gezogen.

PRÜFUNG DER SPEZIFITÄT

Die Empfindlichkeit wurde auch in Anwesenheit von Begleitionen festgestellt; jedesmal war eines der im Nachfolgenden angeführten Ionen in einer Konzentration von 20 mg im ml anwesend, die Normalität der Probelösung an HCl oder HNO_3 war immer 1*N*.

Die Empfindlichkeit wird nicht oder nur in geringem Masse beeinflusst durch: As(V), Sn(IV), Bi^{+3}, Pb^{+2}, Cd^{+2}, Cu^{+2}, Cr^{+3}, Mn^{+2}, Zn^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Sr^{+2}, Ba^{+2}, K^+, Na^+, NH_4^+, Li^+, Be^{+2}, Ce^{+3}, Mo(VI), La^{+3}, Th^{+4}, Ti(IV), Zr(IV) und Te(IV).

As(III), Sb (III und V), Al^{+3}, Tl^+, UO_2^{+2} und V(IV) erhöhen die Grenzkonzentration ungefähr auf das Zehnfache.

Oxydierende Lösungsbestandteile stören durch Blaufärbung des CuI und müssen deshalb zuvor reduziert werden.

Fe^{+3} lässt sich durch Zufügung von 2 Tropfen H_3PO_4 (20%) zu 1 Tropfen der Probelösung maskieren.

Hg_2^{+2} und Ag^+ geben schwarze Flecken; sie werden mit HCl entfernt.

W(VI) wird ebenfalls mit HCl gefällt und der Niederschlag abzentrifugiert; ein in Lösung bleibender Rest bildet Wolframblau; auch Mo(VI) bildet bei pH < 3.5 Molybdänblau; beide Störungen werden durch NaF aufgehoben.

Au(III) und Pt(IV) geben schwarze Metallflecken; die Lösung wird zuvor

Literatur S. 104.

mit $NaHSO_3$ versetzt, wodurch das Au gefällt und das Pt unter Entfärbung der Lösung maskiert wird.

Se(IV) und V(V) verursachen braune Flecken, sie werden gleichfalls zuvor mit $NaHSO_3$ reduziert.

Pd(II) färbt das CuI schwarz; es wird mit Dimethylglyoxim gefällt und der Niederschlag abfiltriert.

Nb(V) und Ta(V) ergeben blaue Flecken; sie dürften in saurer Lösung unvollständig präzipitieren, können aber mit ein wenig NaF maskiert werden.

Ce(IV) ergibt eine Blaufärbung, es lässt sich mittels $NaHSO_3$ reduzieren.

Auch bei diesen Maskierungen und Trennungen wird die Grenzkonzentration ungefähr auf das Zehnfache erhöht.

Von den Anionen wurde nur das I^- geprüft, weil es eines der Reagenzien ist. Der Erwartung gemäss maskiert es das Hg^{+2} gewissermassen; neben 20 mg I^- im ml ist die Grenzkonzentration auf 5 μg in 0.03 ml (1 : 6000) gesteigert; auch ist der Fleck stark ausgebreitet und daher sehr blass.

Der Nachweis von Hg^{+2} mit CuI zeichnet sich also durch seine Spezifität und seine hohe Empfindlichkeit aus. Weil die Störungen sich leicht und mittels einer nur geringen Zahl von Reagenzien aufheben lassen und ausserdem ein Teil der erwähnten störenden Ionen in praktischen Fällen nicht vorkommen wird, eignet die Reaktion sich vorzüglich zur Identifizierung von Hg^{+2} in der Analyse der Kationen, sowohl mit als ohne Gruppentrennung.

Wegen der hohen Empfindlichkeit dieses Nachweises wäre für gewöhnliche Zwecke entweder eine entsprechende Verdünnung der Probelösung oder eine weniger empfindliche Ausführung der Reaktion wünschenswert. Letztere Möglichkeit lässt sich folgenderweise realisieren:

Nacheinander werden auf eine Tüpfelplatte gebracht:

einige Körnchen $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$,
1 Tropfen KI (5%),
1 Tropfen $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (10%) (rühren),
1 Tropfen HCl 1*N*,
1 Tropfen der 1*N* sauren (HCl oder HNO_3) Probelösung.

In Anwesenheit von Hg^{+2} färbt sich das CuI rot.

Empfindlichkeit: 0.1 μg im Tropfen von 0.05 ml (1 : 500,000).

Das CuI muss bei dieser Arbeitsweise in ungefähr neutraler Lösung gefällt werden; bei zu saurer Reaktion ($NaHSO_3$) erhält das CuI von vorne herein eine bräunliche Farbe, die die Empfindlichkeit beeinflusst.

Für die Störungen gilt das schon oben Erwähnte. Überdies wird die Empfindlichkeit durch stark gefärbte Ionen herabgesetzt. Sie ist in Anwesenheit von 20 mg im ml von:

Cr^{+3} 1 : 125,000;
V(V) mit $NaHSO_3$ zu V(IV) reduziert 1 : 100,000.

Literatur S. 104.

Neben Co^{+2} ist die Reaktion auf der Tüpfelplatte nicht befriedigend; im Mikrozentrifugenröhrchen dagegen ist die Empfindlichkeit 1 : 125,000.

Die Farben anderer Kationen haben keinen merklichen Einfluss.

Die untersuchte Reaktion lässt sich ebenfalls in einer chromatographischen Form durchführen. Auf einem Papierstreifen von 16 cm Länge und 15 mm Breite, dessen unterer Teil (3 cm Länge) nur 5 mm breit war, wurde oben im schmalen Teil ein Fleck von CuI in der oben beschriebenen Weise hergestellt. In einem Reagensrohre wurde ungefähr 1 ml einer zu prüfenden Salzsäure (2*N*) im Papier aufziehen gelassen; ein rötlicher Saum zeigte Hg^{+2} an. Nach Schütteln und einstündigem Stehen der Säure mit einigen Kupferspänen fiel die Reaktion, in derselben Weise ausgeführt, negativ aus. Dieselbe Säure zeigte bei der gewöhnlichen Ausführung mit der Kapillare auf Papier negative Reaktion. In der chromatographischen Ausführung ist die Reaktion also empfindlicher, es ist aber eine grössere Menge Lösung nötig.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Nachweis von Hg^{+2} mit CuI (ARTMANN) wurde geprüft. Die Reaktion ist spezifisch und unterliegt nur wenigen Störungen, die sich leicht aufheben lassen. Bei Ausführung mit einer Kapillare auf Papier ist die Empfindlichkeit 1 : 10^7 in 0.03 ml, auf der Tüpfelplatte ist sie 1 : 5.10^5 in 0.05 ml. In chromatographischer Ausführungsform auf Papier ist die Reaktion noch empfindlicher.

SUMMARY

The detection of Hg^{+2} by means of CuI was checked. The reaction is specific; only a small number of ions interfere, they are, however, easily masked or eliminated. Performed on filter paper the reaction shows a sensitivity of 1 : 10^7 (0.03 ml), on the drop plate it is 1 : 5.10^5 (0.05 ml). Carried out chromatographically on paper, the reaction is even more sensitive.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié la réaction des ions Hg^{+2} au moyen de CuI. La réaction est spécifique; les quelques ions gênants sont aisément masqués ou éliminés. Sensibilité: sur papier 1 : 10^7 (0.03 ml); sur la plaque à godets 1 : 5.10^5 (0.05 ml). Si la réaction est faite chromatographiquement, elle est plus sensible.

LITERATUR

[1] P. ARTMANN, *Z. anal. Chem.*, 60 (1921) 81.
[2] F. D. SNELL, CORNELIA T. SNELL, *Colorimetric methods of analysis* II, 76; New York 1949.
[3] G. BURFORD AND A. F. WICHROWSKI, *J. Chem. Education*, 19 (1942) 333.

Eingegangen den 18. Juni 1951

ANALYTISCHE ANWENDUNGEN DES GOSSYPOLS
II. SEINE VERWENDUNG ZUM NACHWEIS VON MOLYBDÄN (VI)

von

AGUSTIN VIOQUE-PIZARRO

Laboratorium für analytische Chemie, Universität, Sevilla (Spanien)

In einer früheren Arbeit schlugen wir das Gossypol in alkoholischer oder acetonischer Lösung als Reagens des Sn(IV) vor[1]. Im Zusammenhange mit den damaligen Untersuchungen fanden wir, dass die Molybdate unter den gegebenen Versuchsbedingungen mit dem Gossypol eine rote Verbindung geben, deren Aussehen analog dem des Stannikomplexes ist. Wie wir in obengenannter Veröffentlichung anzeigten, studieren wir gegenwärtig den analytischen Wert dieser Reaktion für das Molybdän.

Es ergab sich in der Tat, dass bei Anwendung einer 0.1%igen alkoholischen Gossypol-Lösung bis zu 0.1 γ Mo^{+6} erkannt werden kann, bei einer Verdünnungsgrenze von $10^{-5.48}$, d.h. dass die Reaktion eine höhere Empfindlichkeit aufweist, als jene, die für das Zinn gefunden wurde.

Um die oben angeführte Erfassungsgrenze erreichen zu können, wird 1 Tropfen der salpetersauren Molybdat-Lösung (5 *N* bis 11 *N* bezogen auf HNO_3; besser 8 *N*) auf Filtrierpapier aufgetragen und sodann ein Tropfen der Reagenslösung dem ersteren zugegeben. Wenn man hernach auf einer Heizplatte bei ungefähr 60° C trocknet, dann entsteht an der vom Reagens eingenommenen Stelle ein purpurroter bis orangefarbiger Fleck, was von der Molybdänkonzentration abhängt. Man erreicht auch die gleiche Empfindlichkeit, wenn der Versuch und die Reaktion auf einer Tüpfelplatte vorgenommen werden. Man beachte hierbei, dass der Versuch in salpetersaurer Lösung gemacht wird und nicht, wie es beim Sn(IV) der Fall war, in salzsaurer Lösung. Es wurde von uns festgestellt, dass die Reaktion in Gegenwart von HNO_3 viel empfindlicher ist. Auch soll hervorgehoben werden, dass das Optimum des Säuregehaltes für diese Reaktion viel höher liegt, als das im Versuche mit Sn(IV) gefundene. Wir gaben damals für dieses letztere Kation als Grenzwerte für die HCl-Konzentration 0.4 *N* bis 1 *N* an, im gegenwärtigen Falle aber bestimmen wir, dass die Reaktion mit dem Molybdän den höchsten Grad von Empfindlichkeit zwischen 5 *N* und 11 *N* aufweist; mit anderen Worten, dass also die Reaktion noch bei solchen Konzentrationen stattfindet, bei welchen die Reaktion des Gossypols mit Zinn bereits sehr schwach ist, oder überhaupt

Literatur S. 111.

keine Reaktion mehr vorhanden ist. Durch diesen Umstand kann die Störung des Sn(IV) beim Erkennen der Molybdate vermieden werden, was späterhin noch weiter erörtert wird.

Es wurde die mögliche störende Wirkung der in Tabelle I zusammengefassten Anionen und Kationen behandelt.

TABELLE I

BEHANDELTE STÖRUNGEN

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li^+	Be^{+2}	BO_2^-	CO_3^{-2}	NH_4^+	SO_3^{-2}	F^-	Fe^{+2}
Na^+	Mg^{+2}	Al^{+3}	SiO_3^{-2}	NO_2^-	SO_4^{-2}	Cl^-	Fe^{+3}
K^+	Ca^{+2}		Sn^{+2}	PO_4^{-3}	Cr^{+3}	ClO_3^-	Co^{+2}
Cu^{+2}	Zn^{+2}		Sn^{+4}	VO_3^-	$Cr_2O_7^{-2}$	ClO_4^-	Ni^{+2}
Ag^+	Sr^{+2}		Pb^{+2}	As^{+3}	SeO_3^{-2}	Mn^{+2}	Pd^{+2}
Au^{+3}	Cd^{+2}			As^{+5}	WO_4^{-2}	MnO_4^-	
	Ba^{+2}			Sb^{+3}	UO_2^{+2}	Br^-	
	Hg^+			Sb^{+5}		BrO_3^-	
	Hg^{+2}			Bi^{+3}		I^-	
						IO_3^-	
						IO_4^-	

weiters

$[Fe(CN)_6]^{-3}$; CN^-; SCN^-; H_2O_2; $C_2O_4^{-2}$, CH_3COO^-, Tartrate.

Sn(IV) vermindert die praktische Empfindlichkeit (D_p) bis 4.3 (entsprechend der Nomenklatur von MALISSA[2]), für ein Verhältnis Mo(VI): Sn(IV) = 1:1000, wenn in 8 *N* salzsaurer oder salpetersaurer Lösung, letztere mit KCl gesättigt, gearbeitet wird. Fe^{+3} stört bis zu Verhältnissen von 1:100 nicht, und Sb^{+3} geht unter den vorgeschlagenen Versuchsbedingungen in Sb^{+5} über, das, wie bekannt ist, mit Gossypol nicht reagiert.

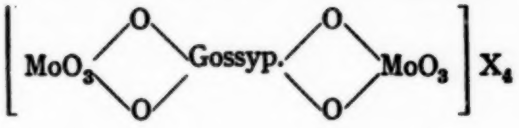
Unter den Anionen sind es die Phosphate, die einen nennenswerteren störenden Einfluss ausüben, der derart ist, dass sie bereits für Verhältnisse von der Ordnung 1:100 die praktische Empfindlichkeit auf 4.95 reduzieren.

Ganz besondere Erwähnung verdient der Einfluss, den Wasserstoffsuperoxyd ausübt. In seiner Gegenwart wird die Reaktion vollkommen maskiert; das heisst, es verhält sich genau so, wie FEIGL UND RAACKE [3] es für andere Reagenzien des Molybdäns fanden. Der Vorteil, den dieser Umstand glücklicherweise mit sich bringt, besteht darin, dass dadurch jene Störung ausgeschaltet werden kann, die von den Molybdaten beim Nachweis von Sn(IV) mit Gossypol ausgeübt wird, wofür wir in unseren früheren Veröffentlichung kein Hilfsmittel angeben konnten. Die Maskierung wird sowohl in salpetersaurer, als auch in salzsaurer Lösung erreicht. Den Angaben FEIGLS folgend, erzielt man sehr leicht die Entmaskierung der Reaktion mit Natriumnitrit oder Natriumsulfit.

Was die Struktur des Gossypol-Molybdän-Komplexes anbelangt, so muss

Literatur S. 111.

gesagt werden, dass uns hierüber eigene experimentelle Daten fehlen. Als Grundlage nehmen wir die Arbeiten von FERNANDES[4] über jene Komplexe an, welche die Säuren der Molybdängruppe mit mehrwertigen Phenolen bilden, die zwei Hydroxylgruppen in *o*-Stellung enthalten (Brenzcatechin, Pyrogallol, 1,2- und 2,3-Dioxy-Naphtalin und Protocatechualdehyd), und nehmen als Schlussergebnis an, dass sich daraus eine Verbindung der nachfolgenden Art ergäbe:



(Gossyp. = Das Gossypolmolekül, ausgenommen die zwei Paare von Hydroxylgruppen in *o*-Stellung: $X = H^+, NH_4^+, Na^+, K^+$, u.s.w.).

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagens

Wie früher beim Zinn[1], so benützt man auch hier eine 0.1%ige Gossypollösung in Äthanol oder Aceton. Bezüglich der weiteren Einzelheiten verweisen wir auf unsere frühere Arbeit.

Ausführung

Auf Filtrierpapier. Man bringt einen Tropfen der salpetersauren Probelösung (5 *N* bis 11 *N* bezogen auf HNO_3; besser 8 *N*) auf Filtrierpapier (wir verwendeten Schleicher & Schüll 589, Weissband) und gibt unmittelbar danach auf den bereits aufgetragenen Tropfen einen weiteren Tropfen der Reagenslösung. Hierauf trocknet man das Papier auf einer Heizplatte bei ungefähr 60° C und bemerkt, dass nach ungefähr $^1/_2$ Minute, je nach der vorhandenen Molybdän-Konzentration, ein purpurroter bis orangefarbiger Fleck erscheint.

Auf der Tüpfelplatte. Die Reaktion kann so durchgeführt werden, dass man einen Tropfen des Reagens auf einen solchen der Probelösung gibt, welch letzterer vorher in eine Vertiefung der Tüpfelplatte getropft wurde; es bildet sich ein purpurroter bis orangefärbiger Niederschlag.

Unserer Ansicht nach, ist die Ausführung auf Filtrierpapier viel empfehlenswerter, was besonders dann der Fall ist, wenn gleichzeitig bestimmte gefärbte Ionen vorhanden sind, deren störende Wirkung so ganz leicht ausgeschaltet werden kann. Was die Ausführung im Mikrotiegel und Mikroreagensglas anbelangt, so ist diese wohl durchführbar, aber ausdrücklich sei darauf aufmerksam gemacht, dass die hierbei erreichte Empfindlichkeit geringer ist.

Das Optimum des Säuregehaltes für die Reaktion

Wir bereiten Lösungen mit dem gleichen Gehalt (0.01%) an Ammoniummolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ (Analar) und mit steigenden HNO_3-Konzentrationen. Wird nun die Reaktion nach früheren Angaben durchgeführt, auf Filtrierpapier oder Tüpfelplatte, so ergibt sich, *dass für die* HNO_3*- Konzentrationen von 5 N bis 11 N die Reaktion den höchsten Grad an Empfindlichkeit aufweist.* Bei Konzentrationen die geringer sind als 5 *N* und höher als 11 *N* verliert die Reaktion allmählich an Empfindlichkeit.

Die gleichen Untersuchungen wurden auch in salzsaurer Lösung vorgenommen, wobei gefunden wurde, dass von 5 *N* bis 11 *N* die Reaktion stärker ist, dass aber die Erfassungsgrenzen und die Verdünnungsgrenzen höher liegen, dass also die Empfindlichkeit geringer ist als in salpetersaurer Lösung.

Bestimmung der Erfassungsgrenze und der Verdünnungsgrenze

Wird der Versuch mit einem Tropfen einer 0.001%igen Lösung gemacht ($D = 10^{-5}$ an Mo^{+6}-Ion, wobei als Lösungsmittel 8 *N* HNO_3 verwendet wird), so ist dieser positiv und wird bei 10^{-6} negativ. Arbeitet man mit dazwischenliegenden Verdünnungen so findet man, dass bis $1/3 \cdot 10^{-5}$ die Reaktion noch positiv ist (es wird angeraten einen Blindversuch zu machen).

Folglich ist die Erfassungsgrenze 0.1 und die Verdünnungsgrenze $10^{-5.48}$ ($D_a = 5.48$).

Spezifität der Reaktion

Von den in Betracht gezogenen Kationen und Anionen behandeln wir in den folgenden Zeilen nur jene, die auf den Gang des Nachweises der Molybdate mit Gossypol irgend einen Einfluss ausüben.

Kationen. Was das Verhalten des Sn(IV) gegen Gossypol anbelangt, so fanden wir, dass die besten Voraussetzungen für die Bildung des Rot-Komplexes HCl-Konzentrationen von 0.4 *N* bis 1 *N* waren; bei höheren Konzentrationen als 1 *N* wurden die Reaktionen progressiv schwächer. Was die Reaktion der Molybdate mit Gossypol anbelangt, so ist diese, wie wir sahen, bei jenen Säurekonzentrationen stärker, die zwischen 5 *N* und 11 *N* (HCl oder HNO_3; am vorteilhaftesten das letztere) liegen. Dieser Umstand erlaubt den Nachweis von Mo(VI) in Gegenwart von Sn(IV). Die folgenden Versuche und ihr Ergebnis sind diesbezüglich entscheidend:

Ion	Verdünnung	Mo^{+6}/Sn^{+4} Verhältnis	Vorhandene Säure	Resultat
Mo^{+6}	10^{-4}	—	HCl, 8 *N*	+
Sn^{+4}	10^{-1}	—	,, ,,	—
$Mo^{+6}+Sn^{+4}$	$10^{-4.3}(Mo^{+6})$ $10^{-1.3}(Sn^{+4})$	1:1000	,, ,,	+
Mo^{+6}	10^{-4}	—	HNO_3, 8*N* + KCl(sat.)	+
Sn^{+4}	10^{-1}	—	,, ,, ,, ,,	—
$Mo^{+6}+Sn^{+4}$	$10^{-4.3}(Mo^{+6})$ $10^{-1.3}(Sn^{+4})$	1:1000	,, ,, ,, ,,	+

Diese Tabelle zeigt uns, dass 1 Teil Mo(VI) in Gegenwart von 1.000 Teilen Sn(IV) nachgewiesen werden kann, wenn man in 8 *N* HCl oder HNO_3 arbeitet,

Literatur S. 111.

letzteres mit KCl gesättigt, wobei das Molybdän sich in einer Verdünnung von $10^{-4.3}$ befindet.

Wenn wir den Versuch für Zinn machen, wobei die Konzentrationen dieses Metalles die gleichen sind wie oben, aber in 8 *N* HNO_3-, H_2SO_4- oder $HClO_4$-Lösung, dann ist die Reaktion positiv. Betrachtet man diese Tatsache und vereinigt man diese Daten mit den früher gefundenen, dass nämlich die Reaktion in 8 *N* HCl und HNO_3, letzteres mit KCl gesättigt, negativ ist, so findet man eindeutig, dass die Reaktion

$$SnCl_4 + \text{Gossypol} = \text{Rot-Komplex}$$

nicht wegen der starken Säurekonzentrationen erschwert wird, sondern wegen der Bildung des Komplexes $[SnCl_6]^{-2}$, welcher, im Sinne

$$[SnCl_6]^{-2} \rightarrow SnCl_4 + 2\ Cl^-$$

auf Grund der starken Konzentration des Cl^- der Lösung, wenig dissoziert ist.

Fe^{+3} stört, wegen der Bildung der olivgrünen Verbindung. In jenen Fällen, in denen Fe^{+3} vorhanden ist, muss auf den Tropfen der Probelösung vor dem Tropfen der Reagenslösung 1 Tropfen 8 *N* HNO_3 gegeben werden. Das Fe^{+3} verläuft schneller als das MoO_4^{-2}, und sobald das Reagens zugegeben wird bei nachfolgendem Trocknen des Papiers, erscheint auf Grund des Molybdäns ein roter Fleck im Zentrum, und rundum ihn ein durch die Eisenverbindung hervorgerufener grüner Ring. Beim Arbeiten nach dieser Ausführungsweise stört das Fe^{+3} nicht in Verhältnissen von 1:100.

Eine scharfe Trennung der zwei Ionen erreicht man dadurch, dass man auf dem Papier eine einfache Chromatographie durchführt. Man nimmt zu diesem Zwecke einen Streifen Filtrierpapier im Ausmasse von 8×1 cm und trägt in der Nähe eines seiner Enden mit einem Pinsel in einem Strich Probelösung auf. Dieses Ende des Filtrierpapierstreifens führt man in senkrechter Richtung in eine Vertiefung der Tüpfelplatte ein, welche 8 *N* HNO_3, (Entwicklungslösungsmittel) enthält. Sobald die Flüssigkeit auf 6 cm vorgerückt ist (annähernd 5 Minuten), kann man den Entwicklungsvorgang als beendet betrachten. Man bespritzt sodann das Papier mit Reagenslösung und trocknet. Im Chromatogramm erscheint am Flüssigkeitsrand eine olivgrüne 1-2 cm breite Zone, und eine zweite Zone zeigt sich im selben Ausmass in einer Entfernung von 3 cm vom unteren Rand des Streifens, der rot oder orangefarben ist.

Der soeben aufgezeigte Umstand lässt uns daran denken, dass diese Ausführungsart bei Stahluntersuchungen zum Nachweis von Mo in Anwendung gebracht werden kann.

Sb^{+3} verursacht mit dem Gossypol ebenfalls eine rote oder orangefarbene Verbindung, was von WEST UND CONRAD [5] zum Nachweis desselben in Betracht gezogen wurde. Unter den Versuchsbedingungen, die wir vorschlagen, geht dieses Element in den fünfwertigen Zustand über, und als solches stört es nicht.

Co^{+2} stört in starken Konzentrationen wegen seiner rosa Färbung. Aber diese

Störung kann leicht dadurch behoben werden, dass man nach durchgeführter Reaktion 1 bis 2 Tropfen Wasser zugibt. Dieses verläuft und reisst dabei das Co^{+2} derart mit, dass es einen Aussenring bildet, der vom zentralen Fleck des Gossypol-Molybdän-Komplexes durch einen anderen farblosen Ring getrennt ist. Durch diese Ausführungsart fanden wir, dass das Co^{+2} in Verhältnissen bis zu 1:10.000 absolut keine störende Wirkung hat. Obiges Verfahren wäre auch in Gegenwart von gefärbten Ionen (Cu^{+2}, Ni^{+2} und Cr^{+3}) anzuwenden, da diese schon allein durch ihre Eigenfarbe den glatten Ablauf des Versuches stören.

Anionen. Chlorate im Verhältnis 1:3.000, Bromate 1:800, Jodate 1:400, Permanganate 1:200, Vanadate 1:1.000 und Dichromate 1:400 üben überhaupt keinen Einfluss aus, sobald man eine grössere Anzahl Tropfen der Reagenslösung (2-5 Tropfen) zugibt. Diese Anionen haben auf das Gossypol einen oxydierenden Einfluss; daher ist der Überschuss des Reagens notwendig; was die Dichromate anbelangt, so gibt man zuerst einen Tropfen Reagenslösung auf, dann trocknet man das Papier auf der Heizplatte bei 60° C (dabei reduziert der lösende Alkohol die Dichromate zu Chromisalzen) und gibt hierauf die restlichen Tropfen des Reagens zu. Man beachte aber, dass die Teilkonzentrationen der Ionen in der Probelösung nicht höher sein dürfen als 1.5% für ClO_3^-, 0.4% für BrO_3^-, 0.2% für IO_3^-, 0.1% für MnO_4^-, 0.5% für VO_3^- und 0.2% für $Cr_2O_7^{-2}$. Sobald die angeführten Konzentrationen überschritten werden, stören die obengenannten Anionen. In diesem Falle werden die Anionen (ausgenommen die Vanadate) mit Natriumsulfit eliminiert. Die Permanganate können auch mit Wasserstoffsuperoxyd zerstört werden; der Überschuss an Wasserstoffsuperoxyd, sowie die Permolybdänsäure, die sich gebildet hat, werden nachher mittels Natriumsulfit oder Natriumnitrit zersetzt. Auch die Dichromate kann man vorher mittels einiger Tropfen Alkohol zu Chromsalz reduzieren.

Die Fluoride in neutraler oder essigsaurer Lösung maskieren die Reaktion, so wie es bei den restlichen von FEIGL[6] behandelten Molybdänreaktionen der Fall ist, aber in 8 *N* salpetersaurer Lösung, und diese ist es in welcher man mit dem Gossypol arbeitet, stören sie nicht einmal im Verhältnis 1:1.000. Jedenfalls wird diese Störung leicht mit Borsäure ausgeschaltet.

Die Ferricyanide vermindern nicht die Empfindlichkeit der Reaktion bis zu einem Verhältnis von 1:100, die Rhodanide bis zu 1:1.000, die Oxalate bis zu 1:1.000 und die Tartrate bis zu 1:10.000.

Die Phosphate setzen schon im Verhältnis 1:100 die praktische Empfindlichkeit auf den Wert $D_p = 4.95$ herab.

Der Einfluss von Wasserstoffsuperoxyd auf die von uns vorgeschlagene Reaktion wurde bereits eingangs genügend besprochen.

Hervorheben wollen wir noch, dass die Wolframate nicht stören, trotz ihres Verhaltens den mehrwertigen Phenolen gegenüber, das dem der Molybdate analog ist[4]. Unter den Versuchsbedingungen bilden sie einen Niederschlag in Form von WO_3, und dieser stört nicht.

Literatur S. 111.

Am Schlusse unserer Arbeit fügen wir die Übersichtstafel II zu, aus der die Spezifität der vorgeschlagenen Reaktion ersichtlich ist, wobei wir der Nomenklatur von MALISSA folgen.

TABELLE II

ÜBERSICHT ÜBER DIE SPEZIFITÄT DER REAKTION

Ion	Reagens und Ausführung	D_a	Störungen	D_p
$Mo+^{6}$	Gossypol (Tüpfelpapier) (Tpp)	5.48	H_2O_2	0.00
			1:1.000 $Sn+^{4*}$	4.30
			1:100 $PO_4H_2^-$	4.95
			1:100 $Fe+^{3*}$, $[Fe(CN_6)]^{-3}$	5.48
			1:200 MnO_4^{-*}	5.48
			1:400 IO_3^{-*},$Cr_2O_7^{-2*}$	5.48
			1:800 BrO_3^{-*}	5.48
			1:1.000 VO_3^{-*}, F^-, CNS^-, $C_2O_4^{-2}$	5.48
			1:3.000 ClO_3^{-*}	5.48
			1:10.000 $Co+^{2*}$,$Ni+^{2*}$,$Cu+^{2*}$, $Cr+^{3*}$, Tartrate	5.48
			WO_4^{-2}	5.48
			Alle restlichen behandelten Anionen und Kationen (Tabelle I)	5.48

D_a = Absolute Empfindlichkeit; D_p = Praktische Empfindlichkeit.
* = Das Sternchen zeigt an, dass sich in diesem Falle der Versuch etwas modifiziert.

Ich danke Herrn Professor GRACIAN für die wertvolle Hilfe, die er mir bei der Durchführung meiner vorliegenden Arbeit in so selbstloser Weise angedeihen liess.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Gossypol wird als Reagens des $Mo+^{6}$ vorgeschlagen; man kann durch dieses Verfahren bis zu 0.1 γ dieses Ions in einer Verdünnung zu $10^{-5.48}$ erkennen. Es werden die verschiedenen Störungen behandelt und Mittel und Wege zu ihrer Behebung angegeben.

SUMMARY

Gossypol has been suggested as a reagent for $Mo+^{6}$; with this reaction it is possible to determine up to 0.1 γ of molybdenum ions in a dilution of $10^{-5.48}$. The irregularities of the reaction, and the methods of correction for these have been studied.

RÉSUMÉ

L'auteur propose le gossypol comme réactif du molybdène (VI); à l'aide de cette réaction, il est possible de déceler jusqu'à 0.1 γ de molybdène, pour une dilution limite de $10^{-5.48}$. La spécificité de la réaction a été étudiée également.

LITERATUR

[1] A. VIOQUE-PIZARRO, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 529.
[2] H. MALISSA, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 1; *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, 35 (1950) 266.
[3] F. FEIGL UND I. D. RAACKE, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 317.
[4] L. FERNANDES, *Gazz. chim. ital.*, 53 (1923) 514; 55 (1925) 424; 56 (1926) 416.
[5] P. W. WEST UND L. J. CONRAD, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 1336.
[6] F. FEIGL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 397.

Eingegangen den 24. Mai 1951

A STUDY OF THE MUREXIDE TEST FOR CAFFEINE AND THEOBROMINE

by

FRED G. DROMMOND, ELGIN H. REX, AND CHARLES F. POE

College of Pharmacy and Department of Chemistry, University of Colorado, Boulder (U.S.A.)

Several investigations in this laboratory have shown that color tests for the various alkaloids are not specific [1-5]. In testing a large number of organic compounds, it was found that many compounds might give the same characteristic color tests as given by various alkaloids such as atropine, morphine, or strychnine.

The present research deals with the Murexide test for caffeine and theobromine. When a substance such as caffeine is treated with an oxidizing agent and evaporated to dryness, a beautiful, brilliant purplish pink color appears when the residue is exposed to ammonia vapors.

No record could be found in the literature in which a large number of various organic compounds had been subjected to the Murexide test. The object, therefore, of the investigation reported in this publication was to test a large number of organic compounds with the Murexide test in order to determine whether or not there was any great number of substances which would give this test, and whether this test was characteristic of any given class of organic compounds. Also, these different organic compounds were mixed in varying amounts with caffeine, and the test applied in order to determine which substances would interfere with the characteristic reaction.

AUTENRIETH[6] reports that xanthine, 1,7-monomethyl xanthine, and paraxanthine give a positive Murexide test. FULLER[7] states that theophylline likewise gives a positive test. VITALI[8] adds uric acid to the list of substances giving the test. HURTLEY[9] claims a positive test for tyrosine, tryptophane, cystine, and glucosamine.

Procedure of tests. Three tests were made on each organic compound. For the first test, 10 mg of the compound were treated with 1 ml of concentrated hydrochloric acid and 100 mg of potassium chlorate and evaporated to dryness on the steam bath. The residue was exposed to ammonia vapors. In the second test, 10 mg of the given compound and 10 mg of caffeine were treated in the same manner. In the third test, 50 mg of the compound and 10 mg of caffeine were subjected to the same test.

References p. 120.

The following group of Tables gives the results when the Murexide test was applied to the organic compound alone. The name of the substance is listed in the first column and directly opposite is given the color reaction. In a test in which exposure to ammonia produced no new color, the result is marked "no color reaction".

ALKALOIDS

Organic substances	Color reaction
Berberine	Black
Codeine	Brown
Colchicine	Brown
Dilaudid	Tan
Dionin	Tan
Emetine	Tan
Heroin	Brownish tan
Morphine	Brown
Narceine	Brown
Narcotine	Brown
Papaverine	Brown
Piperine	Grayish tan
Sanguinarine	Dirty brown
Stypticine	Greenish brown
Veratrine	Tan

No color reaction. Aconitine, apomorphine, atropine, belladonnine, brucine, cinchonidine, cinchonine, cocaine, coniine, curare, cryptopine, daturine, delphinine, ephedrine, gelseminine, hydrastine, hyoscyamine, nicotine, pelletierine, physostigmine, philocarpine, pseudopelletierine, quinidine, quinine, scopolamine, solanine, sparteine, strychnine, tropacocaine.

PURINES

Caffeine	Purplish pink
Guanine	Pale green
Theobromine	Purplish pink
Theophylline	Purplish pink
Xanthine	Pink

No color reaction. Adenine

AMINO ACIDS AND DERIVATIVES

No color reaction. α-Alanine, *para*-aminophenylglycine, arginine, asparagine, aspartic acid, creatine, creatinine, diiodotyrosine, ethylglycollate, glutamic acid,

References p. 120.

glycine, glycyltryptophane, hippuric acid, *iso*leucine, leucine, *para*-nitrophenylglycine, α-phenylalanine, β-phenylalanine, phenylglycine, proline, sarcosine, serine, tryptophane, tyrosine, valine.

ALIPHATIC ACIDS

No color reaction. Aconitic acid, adipic acid, α-bromopropionic acid, β-bromopropionic acid, formic acid, fumaric acid, levulinic acid, maleic acid, malonic acid, mucic acid, palmitic acid, propionic acid, stearic acid, succinic acid, tartaric acid, trichloracetic acid.

ALIPHATIC ACID SALTS, ESTERS, AND DERIVATIVES

No color reaction. Ethyl oxalate, ethyl succinate, *iso*amyl propionate, *iso*butyl acetate, *iso*butyl *iso*thiocyanate, sodium formate, sodium oxalate, triacetin, tributyrin, urethane.

ALIPHATIC ALCOHOLS AND KETONES

Phorone	Orange-tan

No color reaction. Acetylacetone, amyl alcohol, cetyl alcohol, dulcitol, erythritol, ethylene glycol, *iso*butyl alcohol, *iso*propyl alcohol, mannitol, octyl alcohol, *tert.*-butyl alcohol, trichlorobutyl alcohol.

SUGARS

No color reaction. I-Arabinose, D-arabinose, cellose, galactose, β-D-glucose, glucose, lactose, levulose, maltose, mannose, melezitose, raffinose, rhamnose, sucrose, D-xylose.

UREA AND URIC ACID DERIVATIVES

Alloxanthine	Pink
Dibromobarbituric acid	Pink
Phanodorn (cyclohexenylethylbarbituric acid)	Tan
Thiourea	Yellow
Uric acid	Orange-pinkish purple

No color reaction. Acetylmethylurea, allantoin, allylthiourea, allurate (allyl*iso*propylbarbituric acid), allylphenylthiocarbamide, amytal (*iso*amylethylbarbituric acid), barbital (diethylbarbituric acid), barbituric acid, biuret, bromural, DL-*n*-

References p. 120.

butylthiourea, cyclopal (cyclopentenylallylbarbituric acid), dial (diallylbarbituric acid), ipral (calcium ethyl*iso*propylbarbituric acid), luminal (phenylethylbarbituric acid), neonal (ethyl-*n*-butylbarbituric acid), nostal (*iso*propyl-β-bromallylbarbituric acid), pentobarbital (ethyl-1-methylbutylbarbituric acid), sandoptal (*iso*butylallylbarbituric acid, seconal (allyl-1-methylbutylbarbituric acid), sigmodal (*sec*-amyl-β-bromallyl-barbituric acid, sodium vinbarbital (ethyl-1-methyl-1-butenylbarbituric acid), thiobarbituric acid, urea.

GLYCOSIDES

Aesculin	Brown
Arbutin	Pale green
Digitalin	Tan
Digitoxin	Tan
Phloridzin	Tan
Rutin	Brown

No color reaction. Amygdalin, colocynthin, convallamarin, picrotoxin, salicin, saponin.

BENZENE AND TOLUENE DERIVATIVES

No color reaction. Azoxybenzene, *ortho*-bromochlorobenzene, *para*-bromochlorobenzene, chloramine T, *meta*-chloronitrobenzene, *ortho*-chloronitrobenzene, *para*-chloronitrobenzene, *para*-chlorotoluene, 2,4-dinitrochlorobenzene, *iso*propylbenzene, *meta*-nitrotoluene, *ortho*-nitrotoluene, *para*-nitrotoluene, styrene.

ANILINE DERIVATIVES

Acetanilide	Grayish tan
Acetyl-*ortho*-toluidine	Tan
Acetyl-*para*-toluidine	Light brown
Aminoazobenzene	Dirty brown
meta-Anisidine	Dirty brown
meta-Chloroaniline	Dirty brown
ortho-Chloroaniline	Dirty brown
1,2,4-Dichloroaniline	Pink
1,2,4-Dinitroaniline	Tan
meta-Nitrodimethylaniline	Dirty green
para-Nitrodimethylaniline	Brown
1,2,3-Nitrotoluidine	Light brown
para-Phenetidine	Brown
ortho-Tolidine	Dirty green
ortho-Toluidine	Brown
para-Toluidine	Brown
Trinitroaniline	Gray
1,2,4-Xylidine	Dirty green

References p. 120.

No color reaction. Acetphenetidine, *meta*-acetxylidine, aniline, *ortho*-anisidine, *para*-anisidine, benzanilide, benzidine, *ortho*-benztoluide, *para*-bromoacetanilide, *meta*-bromoaniline, *ortho*-bromoaniline, *para*-bromoaniline, *para*-chloroaniline, 2,4-dichloroaniline, holocaine, *meta*-nitroaniline, *ortho*-nitroaniline, *para*-nitroaniline, *ortho*-phenetidine, tribromoaniline.

PHENOLS AND DERIVATIVES

ortho-Aminophenol	Dirty brown
para-Aminophenol	Dirty green
para-Benzalaminophenol	Dirty green
para-Bromophenol	Dirty green
Catechol	Dirty brown
ortho-Chlorophenol	Green
para-Chlorophenol	Dark brown
ortho-Cresol	Brown
2,6-Dinitrophenol	Orange
meta-Nitrophenol	Brown
ortho-Nitrophenol	Orange
para-Nitrophenol	Dirty green
Orcinol	Brown
Phenol	Green
Phloroglucinol	Brown
Picric acid	Orange
Pyrogallic acid	Brown
Thymol	Tan

No color reaction. *meta*-Aminophenol, benzoylthymol, carvacrol, *ortho*-chloromercuriphenol, *meta*-cresol, *para*-cresol, 3,5-dibromo-*ortho*-cresol, 2,4-dichlorophenol, dimethylhydroresorcinol, tetrabromo-*ortho*-phenol, tetrabromo-*ortho*-cresol, tribromophenol, trichlorophenol.

AROMATIC ACIDS

Acetylsalicylic acid	Tan
meta-Aminobenzoic acid	Green
para-Aminobenzoic acid	Brown
Anthranilic acid	Dirty gray
Gallic acid	Brown
Salicylic acid	Gray
Tannic acid	Brown

No color reaction. Anisic acid, benzilic acid, *meta*-bromobenzoic acid, *ortho*-bromobenzoic acid, *para*-bromobenzoic acid, *meta*-chlorobenzoic acid, *ortho*-chlorobenzoic acid, *para*-chlorobenzoic acid, cinnamic acid, cumaric acid, diiodosalicylic acid, 3,5-dinitrobenzoic acid, mandelic acid, *meta*-nitrobenzoic acid, *ortho*-nitrobenzoic acid, *para*-nitrobenzoic acid, *meta*-toluic acid, *ortho*-toluic acid, *para*-toluic acid.

AROMATIC ACID DERIVATIVES

Ethyl salicylate	Cream
Methyl salicylate	Brown
Nicotinic acid	Yellow
Procaine	Green

No color reaction. Benzamide, benzoic anhydride, benzyl benzoate, butyl benzoate, ethyl benzoate, β-eucaine, homatropine, *iso*amyl benzoate, methyl benzoate, methyl cinnamic ester, metycaine, *meta*-nitrobenzoyl chloride, *para*-nitrobenzoyl chloride, nupercaine, phenyl salicylate, phthalimide.

AROMATIC ALDEHYDES, ETHERS, ALCOHOLS, AND KETONES

Anisole	Dirty gray
para-Bromoanisol	Green
para-Nitroanisol	Greenish tan
meta-Nitrobenzaldehyde	Brown
Phenotole	Green
Piperonal	Brown
Salicylaldehyde	Dirty green
Saligenin	Tan
Vanillin	Brown

No color reaction. *para*-Aminoacetophenone, anisaldehyde, benzalacetophenone, benzophenone, benzyl alcohol, *ortho*-bromanisole, 1,2,5-bromosalicylaldehyde, *ortho*-chlorobenzaldehyde, methyl acetophenone, dolophine, *meta*-methoxysalicylaldehyde, *para*-tolylaldehyde.

HETEROCYCLIC COMPOUNDS

Acridine	Brown
Antipyrine	Tan-green
Dimethylpyrone	Tan
Furoic acid	Brown
Isatin	Tan
Oxyquinoline	Dirty green

No color reaction. Demerol, 6-nitroquinoline, piperidine, quinoline, skatole, succinimide.

HYDROAROMATIC COMPOUNDS

No color reaction. D-Borneol, L-borneol, DL-camphor (natural), camphor (synthetic), camphoric acid, camphor-sulphonic acid, carvene, limonene, L-menthol, quercite, santonin, terpineol, terpenyl acetate.

NAPHTHALENE AND ANTHRACENE DERIVATIVES

ß-Naphthalene sulfonic acid	**Brown**
Naphthionic acid	**Brown**
ß-Naphthylamine	**Tan**
Nitroso-ß-naphthol	**Brown**

No color reaction. Alizarin, α-bromonaphthalene, dibromoanthracene, 1,5-dinitronaphthalene, β-naphthalene-sulphonic acid, naphthalic anhydride, α-naphthylamine.

SULFONAMIDES

Phthalylsulfacetamide	**Tan**
Phthalylsulfathiazole	**Dirty green**
Succinylsulfathiazole	**Light green**
Sulfacetamide	**Dirty green**
Sulfadiazine	**Brown**
Sulfaguanidine	**Brown**
Sulfamerazine	**Brown**
Sulfanilamide	**Dirty green**
Sulfapyridine	**Green-black**
Sulfathiazole	**Green-black**

ANTIHISTAMINES

Antistine	**Light tan**
Histadyl	**Dirty green**
Neohetramine	**Green**
Pyribenzamine	**Green**
Thenylene	**Dirty green**

MISCELLANEOUS SYNTHETIC DRUGS

Benzedrine	**Tan**
Benzestrol	**Tan**
Dicumarol	**Orange**
Folic acid	**Tan**
Octin mucate	**Tan**
Propadrine	**Tan**
Thiouracil	**Tan**
Trasentine	**Brown**

No color reaction. Ethinyl estradiol, menadione, 2-methyl naphthoquinone, metrazol, propylthiouracil, synkavite, syntropan, tocopherol, tridione.

References p. 120.

ANTIBIOTICS

Aureomycin HCl	Brown
Chloromycetin	Light Green
Procaine penicillin G	Greenish Tan
Terramycin	Brown

No color reaction. Penicillin sodium, penicillin G sodium, prothricin, streptomycin, tyrothricin.

The color reactions for the tests in which an equal amount of an organic compound as an impurity was added to the caffeine were recorded, and also the reactions where five times the amount of impurity was added; but the listing of all of these results would require too much space. Therefore, only those reactions in which the purplish pink color was completely masked will be given. The list of substances previously given may be referred to, in order to obtain the names of the compounds which did not completely cover up the Murexide test. Many of these compounds gave no interference; whereas others gave more or less interference.

Organic compounds which completely covered up the Murexide test when present in equal amounts are: Aesculin, allylthiourea, *ortho*-aminophenol, aniline, *meta*-anisidine, *ortho*-anisidine, *para*-anisidine, arbutin, berberine, catechol, *para*-chlorophenol, colchicine, colocynthin, *meta*-cresol, *para*-cresol, cryptopine, diiodotyrosine, 2,6-dinitrophenol, ergotine, gallic acid, lactose, levulinic acid, malonic acid, methyl salicylate, mucic acid, narcotine, *ortho*-phenetidine, oxyquinoline, piperidine, pyrogallic acid, quinidine, quinine, quinoline, raffinose, rutin, sanguinarine, stypticine, tannic acid, thiobarbituric acid, *ortho*-toluidine, tryptophane, tyrosine, vanillin.

The organic compounds, in addition to those listed above, which completely covered up the Murexide test when present in amounts five times that of caffeine are: Acetylmethylurea, aconitic acid, acridine, adipic acid, *meta*-aminobenzoic acid, *meta*-aminophenol, *meta*-bromoaniline, *ortho*-bromoaniline, *para*-bromoaniline, carvene, cellose, *meta*-chloroaniline, *ortho*-chloroaniline, *para*-chloroaniline, *ortho*-chlorophenol, cinchonidine, *ortho*-cresol, curare, digitalin, dionin, ethyl oxalate, furoic acid, glycyltryptophane, heroin, isatin, D-limonene, leucine, levulose, maleic acid, malic acid, maltose, melezitose, methyl cinnamic ester, morphine, *β*-naphthalenesulfonic acid, naphthionic acid, *β*-naphthylamine, *para*-nitroanisole, *para*-nitrophenyl glycine, 1,2,3,-nitrotoluidine, orcinol, papaverine, *para*-phenetidine, phenol, phenylglycine, phloroglucinol, phorone, picric acid, saponin, serine, sucrose, sulfacetamide, sulfamerazine, thiourea, *para*-toluidine, triacetin, tyrothricin, D-xylose.

From a study of the preceding data, it will be noted that there were eight

References p. 120.

compounds which gave some shade of pink, purple, or lavender. The characteristic Murexide test was given by caffeine, theobromine, theophylline, and uric acid. A pink coloration was given by xanthine, alloxanthine, dibromobarbituric acid, and 1,2,4 dichloroaniline. Six of the above-mentioned substances contain a xanthine structure.

Our work could not confirm the statement of HURTLEY[9] that tyrosine, tryptophane, and cystine would give a positive Murexide test.

There were a few organic compounds which completely masked the Murexide test. Other compounds interferred with the test to a greater or less degree. Of course, in a carefully conducted examination for caffeine or theobromine, many foreign organic compounds would be removed by means of different organic solvents.

SUMMARY

1. Very few organic compounds were found to give the Murexide test.
2. The interferences of a large number of organic compounds with the Murexide test for caffeine have been determined when these compounds were present in varying amounts as impurities.

RÉSUMÉ

1. Très peu de composés organiques donnent une réaction à la murexide positive.
2. Les auteurs ont étudié l'influence d'un grand nombre de composés organiques (comme impuretés, en quantités variables) sur la réaction à la murexide de la caféine.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Verfasser haben gefunden, dass nur sehr wenig organische Verbindungen eine positive Murexid-Reaktion geben.
2. Der Einfluss, den eine grosse Anzahl von organischen Verbindungen in verschiedenen Mengen auf die Murexid-Reaktion des Caffeins ausüben, wurde untersucht.

REFERENCES

[1] C. F. POE AND D. W. O'DAY, *J. Am. Pharm. Assoc.*, 19 (1930) 1292.
[2] C. F. POE AND PEARL S. STEHLEY, *J. Lab. Clin. Med.*, 18 (1933) 375.
[3] C. F. POE AND R. CLEMENS, *J. Lab. Clin. Med.*, 18 (1933) 743.
[4] A. A. O'KELLEY AND C. F. POE, *J. Lab. Clin. Med.*, 18 (1933) 1235.
[5] C. F. POE AND J. F. BAILEY, *J. Lab. Clin. Med.*, 19 (1933) 40.
[6] W. AUTENRIETH AND W. H. WARREN, *The determination of poisons and powerful drugs*, 4th ed., 1915, pp. 79-81; 292-293.
[7] H. C. FULLER, *The chemistry and analysis of drugs and medicines*, 1920, pp. 71, 284-297.
[8] D. VITALI, *J. Chem. Soc.* (1899) 117.
[9] W. N. HURTLEY, *Chem. News*, 91 (1905) 266.

Received May 15th, 1951

DOSAGE DU CHROME, DU VANADIUM ET DU MOLYBDÈNE PAR LA MÉTHODE DES INDICATEURS RADIOACTIFS

par

J. GOVAERTS ET CARLOS BARCIA-GOYANES

Centre de Physique Nucléaire, Université, Liège (Belgique)

Nous avons essayé de mettre à profit la grande sensibilité de la méthode des indicateurs radioactifs pour doser certains éléments présents parfois à l'état de traces dans les aciers, les alliages ou dans d'autres matières. Parmi ces éléments nous citerons le vanadium, le chrome, le molybdène et le tungstène; tous ces éléments forment des sels d'argent insolubles et dont la composition est assez bien connue. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié certains de ces composés marqués à l'aide de l'argent radioactif pour voir si ces composés se prêtent aisément aux mesures radioactives. Ceci nous a permis ultérieurement de mettre au point une méthode de dosage radiochimique du chrome, du vanadium et du molybdène.

TECHNIQUES

Nous avons utilisé l'argent radioactif $^{110}_{47}$Ag de période égale à 225 jours. Ce radioisotope émet des rayons bêta dont l'énergie est respectivement égale à 2.97 — 0.57 — 0.19 — et 0.09 Mev; l'argent radioactif $^{110}_{47}$Ag émet également un rayonnement gamma. Le radioargent a été préparé dans la pile de **Harwell** en irradiant l'argent métallique par les neutrons suivant la réaction nucléaire: $^{109}_{47}\text{Ag}\ (n,\ \gamma)\ ^{110}_{47}\text{Ag}$. L'activité spécifique de cette préparation après une irradiation d'une semaine est de l'ordre de 0.1 mC/g.

Les mesures radioactives sont faites à l'aide d'un compteur **Geiger-Müller** à fenêtre très mince (R. C. L. Chicago U.S.A.). Toutes les activités mesurées sont corrigées en tenant compte du mouvement propre et du pouvoir de résolution de l'installation. Les échantillons sont en couche suffisamment mince pour éviter les corrections dues à l'auto-absorption du rayonnement émis par le radioargent. Les conditions géométriques près du tube compteur sont exactement reproduites pour une même série de mesures et les échantillons sont toujours dans le même état physique. Des mesures faites en double montrent qu'en opérant de la sorte, nous obtenons une bonne reproductibilité.

Une solution de nitrate d'argent radioactif est préparée en dissolvant dans

Bibliographie p. 125.

l'acide nitrique l'argent irradié dans la pile. Après élimination complète de l'acide nitrique au bain-marie, le nitrate d'argent est dissous dans l'eau; l'activité spécifique de la solution ainsi obtenue est très élevée. Pour nos expériences, nous diluons cette solution avec du nitrate d'argent inactif. Si cette solution est acide, il faut la neutraliser avec de l'ammoniaque très dilué.

Pour le dosage du chrome, nous employons une solution de chromate et le chrome est précipité à l'état de chromate d'argent (Ag_2CrO_4) suivant la méthode décrite par GOOCH ET WEED[1]. Le précipité de chromate d'argent est recueilli sur un papier filtre, la surface du précipité étant égale à 6.2 cm². La répartition du précipité sur le papier filtre est très homogène. Pour obtenir une bonne adhérence du précipité sur le filtre, nous versons sur celui-ci quelques gouttes d'une solution de gomme laque dans l'alcool. Le filtre est placé sur une pastille en aluminium et il est maintenu en place par un petit anneau métallique recouvrant seulement le bord extérieur du papier filtre où il n'y a pas de précipité. Le précipité et le filtre sont finalement séchés à l'aide d'une lampe infra-rouge.

Au cours des différents dosages du chrome et des autres métaux, nous avons constaté que des précautions doivent être prises pour éviter les pertes par solubilité surtout quand la quantité de précipité est très faible. Des phénomènes d'hydrolyse peuvent également fausser les résultats. Pour éliminer ces causes d'erreur, nous lavons le précipité avec une solution très diluée de nitrate d'argent inactif à 0.05%, cette dernière ne modifiant pas l'activité radioactive du précipité; les derniers lavages du précipité sont faits avec de l'alcool.

Le molybdène est dosé par précipitation à l'état de molybdate d'argent Ag_2MoO_4 suivant la méthode de MCCAY[2].

Pour doser le vanadium, nous précipitons cet élément à l'état de métavanadate d'argent $AgVO_3$ préparé suivant la méthode décrite par CARRIÈRE ET GUITER[3]. Le métavanadate d'argent a un aspect granuleux et à cause de cet état physique, il n'est pas possible de l'utiliser tel quel pour la mesure radioactive car la reproductibilité des mesures est très difficile à réaliser. C'est pour cette raison que dans ce cas particulier nous avons été obligé de dissoudre à chaud dans l'acide nitrique à 50% le précipité après l'avoir séparé. La solution est ensuite traitée par l'acide chlorhydrique pour précipiter l'argent à l'état de chlorure. Il faut travailler avec des solutions d'argent très diluées pour éviter la formation d'un précipité de chlorure d'argent trop floconneux. Le chlorure d'argent est filtré sur filtre en verre à plaque poreuse très serré (No 4). On obtient ainsi une répartition uniforme du précipité et les échantillons se prêtent parfaitement à la mesure radioactive.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

Pour réaliser le dosage radiochimique du chrome, du vanadium ou du molybdène nous traçons une courbe d'étalonnage pour chacun de ces éléments. Cette dernière est obtenue en précipitant ces métaux à l'aide d'une solution de nitrate d'argent

Bibliographie p. 125.

TABLEAU I

CHROMATE D'ARGENT: Ag_2CrO_4

mg de chrome	Activité CPM	Erreur statistique en %
76.5	7617	0.4
30.6	3124	0.6
15.3	1426	0.8
7.65	661	1.2
3.06	271	1.9
1.53	140	2.6

MÉTAVANADATE D'ARGENT: $AgVO_3$

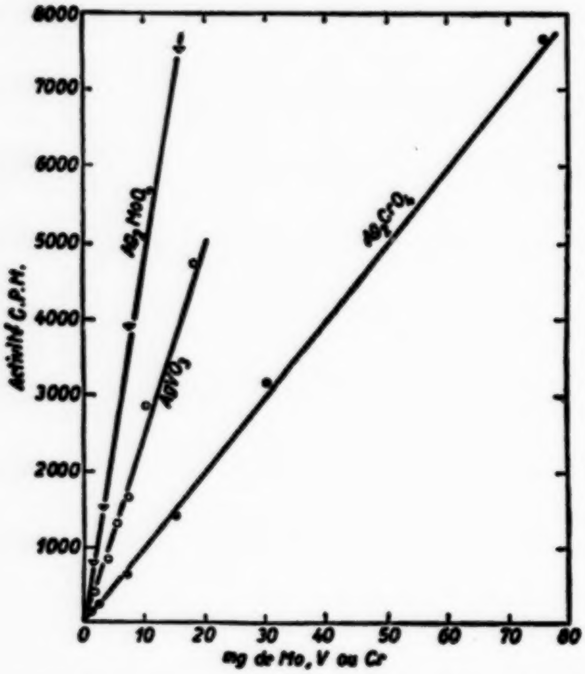
mg vanadium	Activité CPM	Erreur statistique %
18.9	4792	0.5
11.1	2935	0.6
7.4	1713	0.8
5.55	1353	0.9
3.7	865	1.1
1.8	440	1.5

MOLYBDATE D'ARGENT: Ag_2MoO_4

mg molybdène	Activité CPM	Erreur statistique %
16.0	7536	0.4
8.0	3926	0.5
3.2	1541	0.8
1.6	772	1.1

radioactive dans différentes solutions de concentrations variables et connues. En représentant graphiquement la variation de l'activité du précipité en fonction de la quantité de métal mise en oeuvre, nous obtenons les droites représentées sur la Figure 1. Les résultats numériques sont indiqués dans le Tableau I. Pour les trois métaux étudiés, nous constatons que l'activité radioactive du précipité varie proportionnellement à la quantité du métal. Pour déterminer la teneur d'une solution de concentration inconnue, il suffit donc de faire la précipitation du métal avec la même solution radioactive de nitrate d'argent et dans les mêmes conditions expérimentales que celles qui ont été remplies pour établir la courbe d'étalonnage. La mesure de la radioactivité du précipité faite également dans les mêmes conditions de géométrie permettra de connaître la teneur en métal de l'échantillon à doser.

Bibliographie p. 125.



Une numération faite au compteur **Geiger-Müller** est entachée d'une erreur de statistique que nous avons indiquée dans le Tableau I. Pour les faibles activités, cette erreur est de l'ordre de 2.6%. A ces erreurs s'ajoutent des erreurs expérimentales et l'erreur totale à craindre sur la moyenne de plusieurs mesures peut atteindre 6 à 8%. En examinant la courbe d'étalonnage on constate que le plus grand écart observé pour les points expérimentaux correspond à une quantité de métal de l'ordre du milligramme. Dans ces conditions, en effectuant le dosage sur une quantité de matière appropriée, on obtiendra facilement une précision plus grande que celle obtenue avec les méthodes chimiques habituelles. La plus petite quantité de métal encore dosable est de l'ordre du milligramme, mais pour nos expériences nous avons dilué dix fois la solution initiale de nitrate d'argent radioactif. En utilisant la solution concentrée, il est possible d'augmenter la précision et de doser des quantités dix fois plus petites et en définitive, nous ne sommes limités que par le produit de solubilité.

En résumé, les résultats obtenus montrent la simplicité de cette méthode de dosage du chrome, du vanadium et du molybdène. Cette technique présente l'avantage de n'utiliser qu'un seul indicateur radioactif pour le dosage de différents éléments chimiques. La méthode est également très rapide et présente l'avantage d'une grande sensibilité. La méthode est susceptible de rendre de grands services pour les dosages en série.

Des investigations sont en cours pour doser d'une manière analogue W, P et As.

REMERCIEMENTS

L'un de nous (C.B.) remercie sincèrement Monsieur le Professeur **Guében**, Directeur du Centre de Physique Nucléaire, pour l'accueil très aimable qui lui a été réservé.

Nous tenons à remercier Mademoiselle **Bothier** ainsi que MM. **Bezzan** et **Delfosse** pour l'aide technique reçue au cours de ce travail.

Bibliographie p. 125.

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent une méthode radiochimique pour le dosage de Cr, de Mo et de V, au moyen d'argent radioactif. On établit, à l'aide d'une solution de nitrate d'argent radioactif, une courbe étalon permettant de déterminer l'activité des précipités, fonction de la teneur en métal présent.

Il est possible, par ce procédé, d'effectuer facilement des dosages de chrome, de molybdène ou de vanadium.

SUMMARY

A radiochemical method for the determination of Cr, Mo, and V by means of radioactive silver is described. Using a solution of radioactive silver nitrate, a standard curve is obtained indicating the activity of the precipitate as a function of the quantity of the metal present. Unknown concentrations of Cr, Mo, or V can be easily determined if the same experimental and geometrical conditions are reproduced.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine radiochemische Methode zur Bestimmung von Cr, Mo und V mit Hilfe von radioaktivem Silber wird beschrieben. Unter Verwendung einer Lösung von radioaktivem Silbernitrat wird eine Standardkurve erhalten, welche die Aktivität des Niederschlages in Funktion der vorhandenen Metallmenge angibt. Unbekannte Konzentrationen von Cr, Mo oder V können leicht bestimmt werden, wenn die gleichen experimentellen und geometrischen Bedingungen eingehalten werden.

BIBLIOGRAPHIE

[1] F. A. Gooch et L. H. Weed, *Z. anorg. Chem.*, 59 (1908) 94.
[2] Le Roy W. McCay, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 2548.
[3] E. Carrière et H. Guiter, *Compt. rend.*, 204 (1937) 1339.

Reçu le 5 avril 1951

KRITISCHE STUDIE ÜBER DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG VON SULFAT

von

HORST FREY

Veith-Gummiwerke Höchst/Odenw. (Deutschland)

Für Analytiker, die mit der laufenden Literatur vertraut sind, ist es heutzutage keine sehr angenehme Aufgabe, Methoden der Sulfatanalyse vergleichsweise zu besprechen und das im Besonderen, wenn die gravimetrische Bestimmung als Bariumsulfat zur Debatte steht. Diese Angelegenheit wird praktisch seit hundert Jahren ständig diskutiert, und zwar heute nicht weniger, als in früheren Jahrzehnten. Daraus könnte man schliessen, dass die vorhandenen Verfahren immer noch nicht zufriedenstellend sind. Wir glauben aber, dass es genug gute Methoden gibt, dass man aber einer besonderen Tatsache vielfach noch nicht genügend Beachtung schenkt, und zwar der, dass es oft von grösstem Vorteil ist, bekannte Sulfatbestimmungsverfahren mit der Verwendung ionenaustauschender Kunstharze zu kombinieren[11, 12, 15, 30].

Auf diese Weise fällt das alte Problem der Störung durch Fremdsalze praktisch weg, ausgenommen der Okklusion von überschüssigem Reagenz[3, 10, 16, 28]. Das bedeutet natürlich nicht, dass eine Sulfatanalyse heute keine Vorsichtsmassregeln im früheren Sinne mehr erfordert. Wie schon immer, sind geübte Hände nötig.

AGENZIEN ZUR KRISTALLVERGRÖSSERUNG ODER KOAGULATIONSEFFEKTEN

Man weiss, dass Bariumsulfat nicht ohne weiteres gut filtrierbar ist und man schlägt daher gemeinhin vor, die Fällungen einige Zeit stehen zu lassen, vorzugsweise an warmem Ort. So geht man auf alle Fälle sicher. Um nun diese Wartezeit abzukürzen, und um unter Umständen eine flockige Form der Fällung bzw. grössere Kristalle schnell zu erreichen, wurden viele Vorschläge[5, 9, 21, 22, 26, 39] gemacht. BOGAN UND MOYER[5] entschieden, dass diese Verfahren alle mehr oder weniger unbefriedigend seien, und sie schlagen ihrerseits vor, mit Agar-Agar zu arbeiten. Welches sind nun die tatsächlichen Vorteile dieser Arbeitsweisen? Nachdem wir einige hundert Sulfatanalysen mit diesen Verfahren gemacht haben, sind wir der Ansicht, dass sie durchaus interessant, an sich aber ohne

Literatur S. 132.

besondere Bedeutung sind. In der Folge wollen wir diese Feststellung an Hand experimenteller Beobachtungen begründen.

Wir wissen, dass LINDSLY's Pikrinsäureverfahren[22] weit-verbreitete Anwendung gefunden hat[2, 17, 27, 29]; wir wundern uns darüber auch nicht, denn seine experimentellen Daten sind in der Tat bestechend. Dabei denken wir besonders an seine Beobachtung, dass Bariumsulfatfällungen von Schleicher & Schüll-Blaubandfiltern nicht gehalten wurden, und dass ohne das Risiko des Durchlaufens nur solche Fällungen filtrierbar seien, die in Gegenwart von Pikrinsäure erhalten wurden. Uns erscheint es unmöglich, dass Bariumsulfat, welches unter Beachtung der üblichen Vorsichtsmassregeln gefällt wurde, durch ein Schleicher & Schüll-Blaubandfilter oder durch ein anderes Papier mit gleichen Vorzügen durchläuft.

Wir machten eine Versuchsreihe mit Schleicher & Schüll-Blaubandfiltern (Tabelle 1). Man sieht, dass die Mengen Bariumsulfat, die durch Filtration 20 Minuten, 40 Minuten, 1 Stunde, 3, 6, und 12 Stunden nach der Fällung erhalten wurden, praktisch übereinstimmen.

TABELLE 1

FILTRATION VON BARIUMSULFAT MIT SCHLEICHER & SCHÜLL-BLAUBANDFILTERN

Wartezeit nach der Fällung	$BaSO_4$ gefunden, g
20 Min	0.2925
40 ,,	0.2930
1 Stunde	0.2928
3 Stunden	0.2924
6 ,,	0.2925
12 ,,	0.2929

Andererseits machten wir verschiedentlich Anstrengungen, um einen wirklich eindeutigen Effekt der Kristallvergrösserung, wie sie in Gegenwart von Pikrinsäure erfolgen soll, mikroskopisch festzustellen und zu fotografieren; die Versuche waren alle erfolglos; das heisst, wir können LINDSLY's Beobachtung nicht bestätigen. Daher verstehen wir auch, dass BOGAN UND MOYER das Verfahren als unbefriedigend bezeichnen.

BEAMISH[4] berichtet, das Argument von BOGAN UND MOYER, dass durch ihr Agar-Verfahren viel Zeit gespart werden könne, sei nun allgemein anerkannt. Darüber wissen wir nichts, und wenn dem so wäre, würde man das Verfahren wahrscheinlich überschätzen. Ein eindeutiger Koagulationseffekt — soweit diese Bezeichnung hier berechtigt ist — findet statt, aber um zu bewirken, dass 0.2 bis 0.5 g Bariumsulfat „einem Silberchloridniederschlag etwas ähnlich" sehen, braucht man reichlich mehr Agar, als die Autoren angeben, und dafür dauert dann die Filtration um so länger. Wenn man darauf vielleicht sagt, das Verfahren sei vorzüglich zur Bestimmung kleiner Sulfatmengen, so ist das richtig; wir meinen nur, dass es zur Bestimmung kleiner Sulfatmengen viel bessere Methoden gibt. Vorausgesetzt, dass die Lösung frei von störenden Kationen ist, kann man mit Vorteil eines der mikrovolumetrischen Verfahren mit Tetraoxychinon oder Dinatriumrhodizonat benutzen[1, 8, 18, 25, 32, 35, 36]. THOMSON[37] hat einen Teil der

Literatur S. 132.

mikrovolumetrischen Sulfatbestimmungsverfahren besprochen. Er kommt aber zu dem Schluss, die Benzidinverfahren seien die am wenigsten zufriedenstellenden. Damit stimmen wir nicht überein[11].

Klein gab ein gutes Verfahren mit Benzidin an[19]. Die neue Methode von **Mahr und Krauss**[24], die mit Kobalt (III)-hexaminbromid arbeitet, ist bemerkenswert; die colorimetrische Modifikation scheint uns am vorteilhaftesten zu sein.

Andererseits wurden eine Anzahl trübungscolorimetrischer Verfahren vorgeschlagen[6, 7, 14, 15, 34, 36].

DISKUSSION

Agenzien zur Erreichung von Kristallvergrösserungen oder Koagulationseffekten von Bariumsulfatfällungen wie Aluminiumhydroxyd[26], Silberchlorid[39], Ammoniumacetat[21], Phenol[9], Pikrinsäure[22] oder Agar-Agar[5] sind unnötig, wenn Schleicher & Schüll-Blaubandfilter oder andere Papiere gleicher Qualität benutzt werden. Die Bemühungen von **Krak**[21], **Ziegeler**[39] und **Dubrisay und Toquet**[9] zur Auffindung solcher Hilfsmittel für die gravimetrische Bestimmung von Sulfat als Bariumsulfat waren gerechtfertigt, weil der englische Markt zu dieser Zeit wahrscheinlich noch keine Filterpapiere von der Qualität der Schleicher & Schüll-Blaubandfilter zur Verfügung hatte. Von diesem Gesichtspunkt her·wird auch eine Bemerkung **Lunge**'s aus dem Jahre 1880 mehr verständlich. Er sagt dort[23], die Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat sei gar keine einfache Aufgabe, und es seien dabei so grosse Fehler möglich, dass einige Analytiker, namentlich in England, die Gewichtsanalyse auf diesem Felde ganz aufgeben und sich einer volumetrischen Methode bedienen würden.

Nach dem ersten Weltkrieg brachte dann Whatman Filterpapiere von hoher Qualität auf den Markt, und so sind die weiteren Anstrengungen, die dann noch zur Auffindung von Agenzien zur Erreichung von Kristallvergrösserung oder Koagulationseffekten gemacht wurden, bestenfalls interessant, aber, wie wir sagten, ohne weitere Bedeutung.

Nach der erfolgreichen Anwendung ionenaustauschender Kunstharze in der analytischen Chemie kann man zur Bestimmung kleiner Sulfatmengen bewährte volumetrische oder colorimetrische Verfahren mit Vorteil heranziehen.

Adsorption von überschüssigem Reagenz durch Filterpapier

Schleicher[31] berichtete, dass Filterpapiere, wie sie in der Sulfatanalyse Verwendung finden, überschüssiges Bariumchlorid bei der Filtration von Bariumsulfatfällungen teilweise adsorbieren, und dass darin eine Ursache für positive Fehler zu sehen sei. Die Berechtigung zu dieser Annahme liegt auf der Hand. Um nun die Adsorptionskräfte des Filters vor der Filtration zu erschöpfen, schlägt **Schleicher** vor, das Filter vorher mit verdünnter Salzsäure zu behandeln. Leider gibt der Autor keine experimentellen Daten an.

Literatur S. 132.

Wir führten daher einige Versuche durch, deren Ergebnisse Tabelle 2 enthält. Diese Resultate sprechen nicht dafür, dass bei Verwendung säurebehandelter Filter wesentlich andere Ergebnisse erhalten werden, als bei normaler Arbeitsweise.

TABELLE 2

GEFUNDENE $BaSO_4$-MENGEN NACH FILTRATION DURCH SÄUREBEHANDELTE FILTER UND NACH NORMALER FILTRATION. Theor. Wert: 0.5770 g

Filtration durch säurebehandelte Filter	Filtration ohne Vorbehandlung der Filter
0.5769	0.5763
0.5772	0.5771
0.5766	0.5770

Glühverlust von Bariumsulfat

Hierin ist noch eine ernstliche Fehlerquelle zu sehen, über die in den letzten Jahren noch einige bemerkenswerte Untersuchungen mitgeteilt wurden[13, 20, 33]. Wir haben entsprechende Befunde (Tabelle 3) und stimmen mit den anderen Autoren überein, wenn wir vorschlagen, die Verbrennung des Filters bei etwa 400 °C zu beginnen und, bei ansteigender Temperatur, unter 600 °C zu bleiben.

TABELLE 3

BARIUMSULFAT, WELCHES NACH BEHANDLUNG BEI 600° UND NACH WEITEREM GLÜHEN (1 STUNDE) BEI 800° AUSGEWOGEN WURDE

600°	800°	Differenz
0.5778	0.5762	0.0016
0.5766	0.5746	0.0020
0.5774	0.5755	0.0019
0.5772	0.5754	0.0018
0.5763	0.5747	0.0016

Photometrische Titration von Sulfat

Kleine Sulfatmengen kann man mit Bariumchlorid photometrisch bis zur maximalen Trübung titrieren. Dazu wird bei uns folgende, leicht aufzubauende Anordnung benutzt:

Das Lange-Colorimeter dient als Messgerät. Die rechte Küvette enthält die zu analysierende Lösung, die linke Wasser. Über der rechten Küvette befindet sich eine Halbmikrobürette, und ausserdem eine kleine mechanische Rührmaschine, deren Glasrührer in die Küvette hineinragt und während der Titration mit mässiger Geschwindigkeit arbeitet.

Massflüssigkeit ist eine 0.02 *N* Bariumchloridlösung. Tropft nun dieses Reagenz in die zu analysierende Lösung — die übrigens die gleich noch zu beschreibenden Bedingungen erfüllen muss —, so tritt Niederschlag auf, der vom Rührer in gleich-

Literatur S. 132.

mässiger Verteilung gehalten wird. Die Lichtdurchlässigkeit nimmt dann fortwährend ab, was bewirkt, dass die Nadel des Amperemeters am Colorimeter eine gleichmässige Bewegung ausführt, und zwar solange, als sich neuer Niederschlag bildet. Ist letzteres nicht mehr der Fall, so bleibt die Nadel stehen; der stöchiometrische Endpunkt ist erreicht und wird noch etwas überschritten (0.3 ml), bis man sich von dem wirklichen Stillstand des Zeigers überzeugt hat. Dann wird der Hahn der Bürette geschlossen.

Ausdrücklich sei gesagt, dass nicht die Lichtdurchlässigkeit der Lösung am Endpunkt gemessen, sondern nur deren Änderung beobachtet wird. Das Verfahren ist also im Prinzip volumetrisch.

Die Vorteile sind angenehm: Die pH-Empfindlichkeit ist viel geringer, als bei trübungscolorimetrischen Verfahren; ebenso verhält es sich mit der Empfindlichkeit gegen Fremdsalze im Vergleich zur Gewichtsanalyse. Das ist deshalb so, weil es ganz belanglos ist, ob der Niederschlag jedesmal in der gleichen Form ausfällt. Die einzigen Forderungen, die man stellen muss, sind folgende:

1. Die Titration muss gut „anspringen", d.h. bei den ersten drei, vier Tropfen Reagenzzugabe muss Niederschlag entstehen, sodass das Amperemeter gleich zu arbeiten beginnt.
2. Der Endpunkt muss eindeutig erkennbar sein, d.h. die Nadel muss ihre gleichmässige Bewegung plötzlich einstellen, und
3. muss dieser Punkt mit dem stöchiometrischen Endpunkt zusammenfallen.

Um das zu erreichen, soll folgendes genau beachtet werden:

In das Colorimeter werden Blaugrün-Filter eingesetzt.

Die zu analysierende Lösung soll neutral oder schwach sauer sein (pH 4.5-7.5), ihre Temperatur soll zu Beginn der Titration in der Regel 45 °C betragen.

> Einfache Sulfatlösungen, die keine oder nur sehr geringe Mengen Fremdsalze enthalten, kann man auch bei 20 °C ohne weiteres titrieren, aber bei der Bearbeitung schwierigerer Proben, bei denen man grössere Mengen Fremdsalze in die Lösung bekommt, erwies es sich als notwendig, in der Wärme zu arbeiten, was denn auch bei der Schwefelbestimmung von stark gefüllten Kautschukmischungen zu guten Ergebnissen führte. Darüber wird in dieser Zeitschrift gesondert berichtet.

Zu der Analysenlösung werden in der Küvette 30 bis 35 ml Äthyl-alkohol zugefügt; dann wird mit warmem Wasser auf etwa 100 ml aufgefüllt, Rührer und Bürette werden in Arbeitsstellung gebracht und die Titration in der oben beschriebenen Weise begonnen.

Einige Ergebnisse bei 20 °C titrierter Sulfatlösungen von bekanntem Gehalt geben wir in Tabelle 4 an.

Wenn keine zweckentsprechende Verschlussvorrichtung zur Verfügung steht, ist es vorteilhaft, in einem weitgehend verdunkelten Raum zu arbeiten. Optimaler Arbeitsbereich unter den angegebenen Bedingungen ist ein Verbrauch von 5 bis 15 ml 0.02 *N* Bariumchloridlösung.

Literatur S. 132.

TABELLE 4

TRÜBUNGSCOLORIMETRISCHE TITRATION VON SULFAT

Theoretischer Wert, ml 0.02 N $BaCl_2$-Lösung	ml $BaCl_2$-Lösung titriert nach Abzug von 0.3 ml als empirischer Korrektur
5.0	4.9
6.0	6.1
7.0	6.9
8.0	8.1
10.0	9.9
11.0	10.9
12.0	12.2
15.0	14.9

ZUSAMMENFASSUNG

Die gravimetrische Sulfatbestimmung als Bariumsulfat arbeitet gut und zuverlässig, wenn die üblichen Vorsichtsmassregeln beachtet werden und wenn Schleicher & Schüll-Blaubandfilter Verwendung finden; Agenzien zur Kristallvergrösserung bzw. zur Erreichung von Koagulationseffekten bringen dann keine besonderen Vorteile. Störungen durch Fremdsalze können durch Verwendung ionenaustauschender Kunstharze vermieden werden.

Behandlung von Filterpapier mit Salzsäure vor der Filtration von Bariumsulfatfällungen ist nicht notwendig. Beim Glühen von $BaSO_4$-Niederschlägen soll man nicht über 600 °C gehen.

Kleine Sulfatmengen bestimmt man vorzugsweise mit Hilfe bekannter volumetrischer bzw. mikrovolumetrischer Verfahren.

Ein neues Verfahren zur photometrischen Titration von kleinen Sulfatmengen wurde beschrieben. Das Sulfat wird mit Bariumchlorid im photoelektrischen Colorimeter bis zur maximalen Trübung titriert. Die Ergebnisse sind gut.

SUMMARY

The gravimetric sulphate determination as barium sulphate works well with the usual precautions and Schleicher & Schuell blue ribbon filters without any agents for increasing crystal size or coagulation effects. Interference by foreign metal ions may be overcome by use of synthetic ion exchange resins.

Treatment of filter papers with hydrochloric acid before filtration of barium sulphate precipitates is not necessary. Ignition temperatures should be kept below 600 °C.

Smaller amounts of sulphate are preferably determined by volumetric or microvolumetric methods, by colorimetric methods, or by turbidimetric methods. A turbidimetric titration to maximum of turbidity has been described above.

Good results are claimed.

RÉSUMÉ

Le dosage gravimétrique des sulfates, sous forme de sulfate de baryum, donne de bons résultats, si l'on observe les précautions usuelles et si l'on utilise les filtres Schleicher & Schüll, à bande bleue. Les agents de cristallisation ou de coagulation ne sont pas particulièrement avantageux. Les ions gênants peuvent être éliminés au moyen d'échangeurs d'ions (résine synthétique).

Un traitement préalable des papiers filtre, par l'acide chlorhydrique n'est pas

Literatur S. 132.

nécessaire. Lors de la calcination du $BaSO_4$, il ne faut pas dépasser 600 °C.

On peut déterminer des traces de sulfates au moyen du microprocédé volumétrique connu; l'auteur décrit une nouvelle méthode photométrique pour le dosage des traces. L'anion sulfurique est titré à l'aide d'un colorimètre photoélectrique au moyen de chlorure de baryum, jusqu'à l'obtention d'un trouble maximum. Les résultats sont bons.

LITERATUR

1 J. F. Alicino, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 85.
2 *Am. Soc. Testing Materials, 1946 Standards, Part III B*, Designation D 297-43 T, p. 947.
3 D. Balarew, *Z. anorg. Chem.*, 123 (1922) 69.
4 F. E. Beamish, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 144.
5 E. J. Bogan und H. V. Moyer, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14 (1942) 849.
6 M. L. Chepelevetskii, *Zavodskaya Lab.*, 11 (1945) 498.
7 M. L. Chepelevetskii, S. S. Rubinova und B. B. Evzlina, *Ibid.*, 11 (1945) 783.
8 S. M. de Salas und A. M. Valle, *Rev. Obras sanit. nación (Buenos Aires)*, 12 (1948) 177.
9 Dubrisay und Toquet, *Bull. soc. chim.*, 25 (1919) 354.
10 L. M. Eventov und V. V. Patrikiev, *Vestnik Moskow. Univ.*, No. 2 (1947) 131.
11 H. Frey, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 375.
12 M. Goehring und I. Darge, *Z. anal. Chem.*, 125 (1943) 180.
13 G. L. Hammond und J. F. Morley, *J. Rubber Research*, 17 (1948) 131.
14 J. A. Hinckley Jr., M. C. Wilson, H. McKnight und B. B. Corson, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945) 642.
15 M. J. Honda, *J. Chem. Soc. Japan*, 70 (1949) 52.
16 H. L. Huff, *Yale Sci. Mag.*, 21 (1947) No. 8, 9, 14, 15 und 18.
17 P. M. Isakow, L. G. Shipunova, *Nauch. Byull. Leningrad, Gosudarts Univ.*, 13 (1946) 8-10.
18 H. L. Kahler, R. T. Sheen und D. C. Cline, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9 (1937) 69.
19 B. Klein, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16 (1944) 536.
20 N. Kolarow, *Z. anal. Chem.*, 128 (1948) 221.
21 I. B. Krak, *Chemist-Analyst*, 5 (1912) 26.
22 C. H. Lindsly, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936) 176.
23 G. Lunge, *Z. anal. Chem.*, 19 (1880) 419.
24 C. Mahr und K. Krauss, *Z. anal. Chem.*, 128 (1948) 477.
25 C. L. Ogg, C. O. Willits und F. J. Cooper, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 83.
26 I. E. Orlov, *Z. anal. Chem.*, 98 (1934) 326.
27 V. M. Peskova, A. E. Strakhova und G. P. Kushner, *Zavodskaya Lab.*, 9 (1740) 1329.
28 T. W. Richards, *Z. anorg. Chem.*, 23 (1900) 383.
29 F. W. Salt, *J. Electrodepositors' Tech. Soc.*, 22 (1947) 15.
30 O. Samuelson, *Svensk Kem. Tid.*, 54 (1942) 124.
31 A. Schleicher, *Z. anal. Chem.*, 121 (1941) 90.
32 W. C. Schroeder, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 5 (1933) 403.
33 E. Schulek und I. Boldizar, *Z. anal. Chem.*, 124 (1942) 391.
34 R. T. Sheen, H. L. Kahler und Ross, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 7 (1935) 262.
35 R. Strebinger und L. von Zombory, *Z. anal. Chem.*, 79 (1930) 1.
36 O. E. Sundberg und G. L. Royer, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 719.
37 M. L. Thomson, *Metallurgia*, 39 (1948) 46.
38 W. Volmer und F. Froehlich, *Z. anal. Chem.*, 126 (1944) 401.
39 Ziegeler, *Pharmaz. Zentralh.*, 22 (1881) 555.

Eingegangen den 16. April 1951

THE SEPARATION OF THIOURACIL AND SOME OF ITS ALKYL HOMOLOGUES BY PAPER CHROMATOGRAPHY

by M. LEDERER

Science department, Newcastle College, Newcastle, N.S.W. (Australia)

and H. SILBERMAN

Andrews laboratories, Sydney, N.S.W. (Australia)

Thiouracil, 5-Methyl and 5-*n* Propyl-thiouracils are of considerable importance as therapeutical and highly active biological agents and their importance is signified by their inclusion in the official Pharmacopoeas, *e.g.*, the British Pharmacopoeae 1948.

As members of a homologous series their chemical similarity makes a specific identification, when in mixture, very difficult and a separation on the basis of differences in their physical properties, as for instance by fractional crystallisation, is extremely tedious, even when performed on larger samples. An additional difficulty of their identification lies in the fact that their melting points are very high and take place under decomposition[1]. Furthermore some of the more common ways of their preparation make an admixture of the 5-methyl derivative in the higher homologues not improbable and on the other hand was the use of mixed preparations (*e.g.*, 5-methyl and 5-propyl thiouracil) recommended as an improvement of their therapeutical activity. It was therefore of considerable interest, that by applying the method of partition chromatography on paper a clean and definite separation of the Thiouracils has proved possible. This in conjunction with the coloured spotting of their respective positions in the developed chromatogram makes an identification and test for homogenity reliable and quick under conditions described in the experimental part.

EXPERIMENTAL

Development. Solutions of the thiouracils were prepared in 60 % aqueous alcohol. Sheets of Whatman No 1 filter paper, 30 × 30 cm were used and six samples of ca 0.02 ml placed 3 cm from the lower end of the sheet. After air drying the spots the paper is pinned into a cylindrical shape and stood in a large battery jar containing the solvent. The solvents used were butanol saturated with water and amyl alcohol saturated with water. The lower layers of the solvents were placed into the battery jars in two beakers to maintain a saturated atmosphere. After development for 6-12 hours the paper is air dried and the spots shown up by either of the two methods below:

Iodine method. The dry paper is held over a beaker in which a few iodine crystals are heated over a bunsen flame. This produces dark brown spots on a yellow background for all three thiouracils. Both the brown spots and the background fade after a few hours and can be restored by repeating the treatment with I_2 vapour. Thus it appears that the reaction producing the brown spots is merely a physical solution of I_2 in the thiouracils.

Dichloro-benzoquinone chloroimide method. The reaction between dichloro-benzoquinone chloroimide and methyl-thiouracil was recently described by McAllister[2]. This reaction is also given by both thiouracil and propyl-thiouracil and was applied to the paper chromatogram by first spraying the dry chromatogram with an alcoholic solution of the chloroimide and then with $N/10$ aqueous NaOH. Intense orange-yellow spots are immediately produced. After a few seconds a purple background is formed by the unreacted chloroimide. Both the spot colour and the background are stable for several days.

R_F values. Both the butyl and amyl alcohols give good separations of the three compounds, as shown in Table 1 below. Amyl alcohol has the greater R_F differences and thus gives complete separation after the solvent has travelled 20 cm (*ca* 6 hours).

TABLE 1

R_F VALUES OF THIOURACILS

Solvent	butanol sat. with water	amyl alcohol sat. with water
Thiouracil	0.61—.62	0.53—.57
Methyl-thiouracil	0.69—.72	0.64—.70
Propyl-thiouracil	0.90—.93	0.93—.95

SUMMARY

A mixture of thiouracil, methyl- and propyl-thiouracils can be separated by paper chromatography with amyl alcohol/water and the spots shown up with I_2 vapours or by spraying with dichloro-benzoquinone chloroimide and alkali.

RÉSUMÉ

Il est possible de séparer un mélange de thiouracil, méthyl- et propyl-thiouracils par chromatographie au moyen d'alcool amylique/eau. Ces corps sont mis en évidence par des vapeurs d'iode ou par le dichloro-benzoquinone chlorimide.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Mischung von Thiouracil, Methyl- und Propyl-thiouracil kann chromatographisch mit Hilfe von Amylalkohol/Wasser getrennt werden. Das Papierchromatogramm wird mit Joddämpfen oder mit Dichlorbenzochinon Chlorimid entwickelt.

REFERENCES

[1] J. Heyman, Private communication.
[2] R. A. McAllister, *Nature*, 166 (1950) 789.

Received April 14th, 1951

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

LVIII. DOSAGE DU TANTALE*

par

MME U. MARLY DOAN ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Le tantale peut se doser par pesée de l'anhydride tantalique Ta_2O_5, après précipitation avec:

A. l'acide tartrique,
B. l'urotropine et le pyrogallol,
C. le cupferron,
D. l'acide phénylarsinique.

Le tannin paraît avoir été utilisé seulement pour les séparations. Examinons les courbes de thermolyse de ces quatre précipités.

A. Précipitation par l'acide tartrique

La liqueur est préparée et précipitée en suivant les indications de SCHOELLER ET WEBB, SCHOELLER ET JAHN[1] et la courbe enregistrée (Fig. 1) est toujours décroissante jusqu'à 894° où commence le palier horizontal de l'anhydride Ta_2O_5.

B. Précipitation par l'urotropine et le pyrogallol

La technique d'ALIMARIN[2] conduit à un mélange se décomposant comme l'indique la Fig. 2. Sur celle-ci, nous observons une rapide perte de poids puis, le palier horizontal de l'anhydride Ta_2O_5 commence à 769°.

C. Précipitation par le cupferron

Dans le cas du cupferron utilisé comme l'indique PIED[3], la courbe enregistrée (Fig. 3) est également décroissante et il faut porter le creuset au moins à 1000° pour observer la destruction complète de la matière organique.

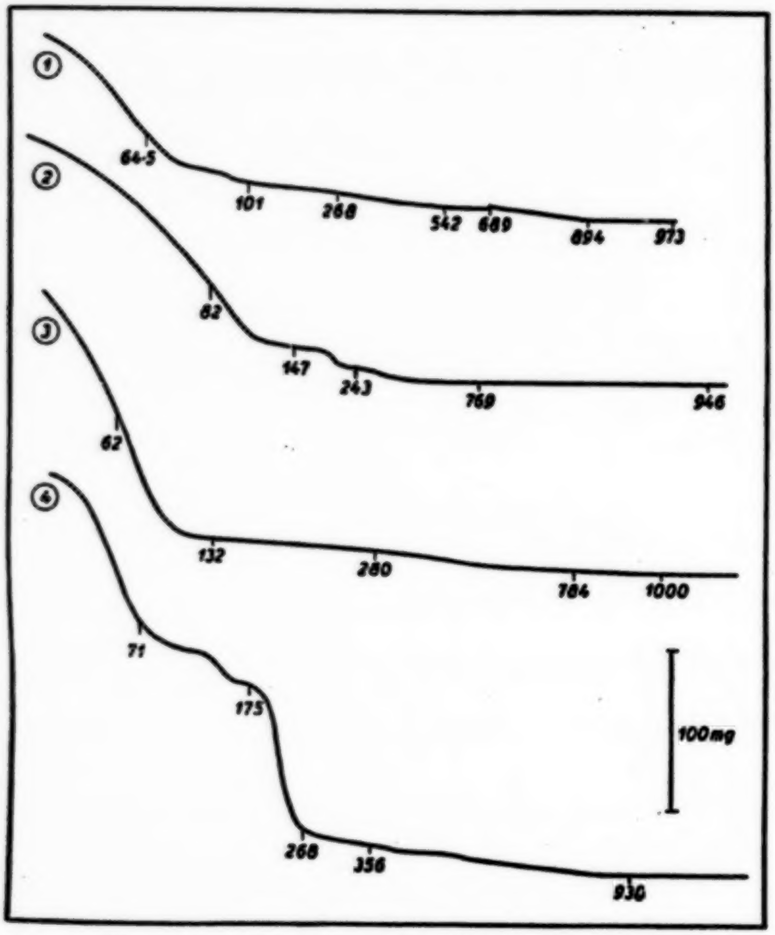
D. Précipitation par l'acide phénylarsinique

Cette méthode due à ALIMARIN ET FRID[4] paraît encore moins intéressante que la précédente. La courbe tracée (Fig. 4) descend continuellement et l'arsenic se dégage encore à 930°. Il faut porter au moins à 1000° pour obtenir un poids constant.

---

* Pour LVII (Niobium), voir U. M. DOAN ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 6 (1952) 81.

Bibliographie p. 137.



Courbes de thermolyse des dérivés du tantale:
Précipitation avec: Fig. 1. l'acide tartrique; Fig. 2. l'urotropine et le pyrogallol; Fig. 3. le cupferron; Fig. 4. l'acide phénylarsinique

RÉSUMÉ

Les auteurs ont tracé les courbes de thermolyse des quatre précipités utilisés pour doser gravimétriquement le tantale. Ils donnent la préférence à la première méthode avec emploi de l'acide tartrique.

SUMMARY

The authors have traced the pyrolysis curves of four precipitates used for the gravimetric determination of tantalum. They prefer the method in which tartaric acid is used as the precipitant.

Bibliographie p. 137.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben die Thermolysekurven der vier Niederschläge gezeichnet, welche für die gravimetrische Bestimmung des Tantals verwendet werden. Sie geben derjenigen Methode, welche Weinsäure verwendet, den Vorzug.

BIBLIOGRAPHIE

[1] W. R. SCHOELLER ET H. W. WEBB, *Analyst*, 54 (1929) 704; W. R. SCHOELLER ET C. JAHN, *Analyst*, 54 (1929) 320.

[2] I. P. ALIMARIN, *Zavodskaya Lab.*, 13 (1947) 547; *C.A.*, 42 (1948) 4488.

[3] H. PIED, *Compt. rend.*, 179 (1924) 897.

[4] I. P. ALIMARIN ET B. I. FRID, *Zavodskaya Lab.*, 7 (1938) 913; *C.A.*, 33 (1939) 1623 et 39 (1945) 3751.

Reçu le 3 février 1951

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

LIX. DOSAGE DU RHÉNIUM*

par
MLLE SUZANNE TRIBALAT
Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Paris (France)
et
CLÉMENT DUVAL
Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

On a proposé de précipiter le rhénium sous les formes suivantes, en vue d'un dosage gravimétrique.

A. Sulfure,
B. Perrhénate de potassium,
C. Perrhénate de thallium,
D. Perrhénate de nitron,
E. Perrhénate de tétraphénylarsonium,
F. Rhénium(IV)chlorure de tétron.

Examinons les courbes de thermolyse de ces précipités.

A. Sulfure

Nous avons opéré la précipitation en suivant les indications de GEILMANN ET LANGE[4] et la courbe correspondante (Fig. 1) traduit d'abord le départ d'eau retenue jusqu'à 88-90°, température à laquelle on arrive au mélange des sulfures secs de différentes valences. Il est impossible de déterminer par le calcul la composition de ce mélange ainsi que celle du ou des produits formés sur le palier légèrement oblique vers 250°. Après cette température, il y a grillage et sublimation; le creuset se trouve vidé à 520°; d'accord avec divers auteurs, on ne peut recommander cette méthode pour la gravimétrie.

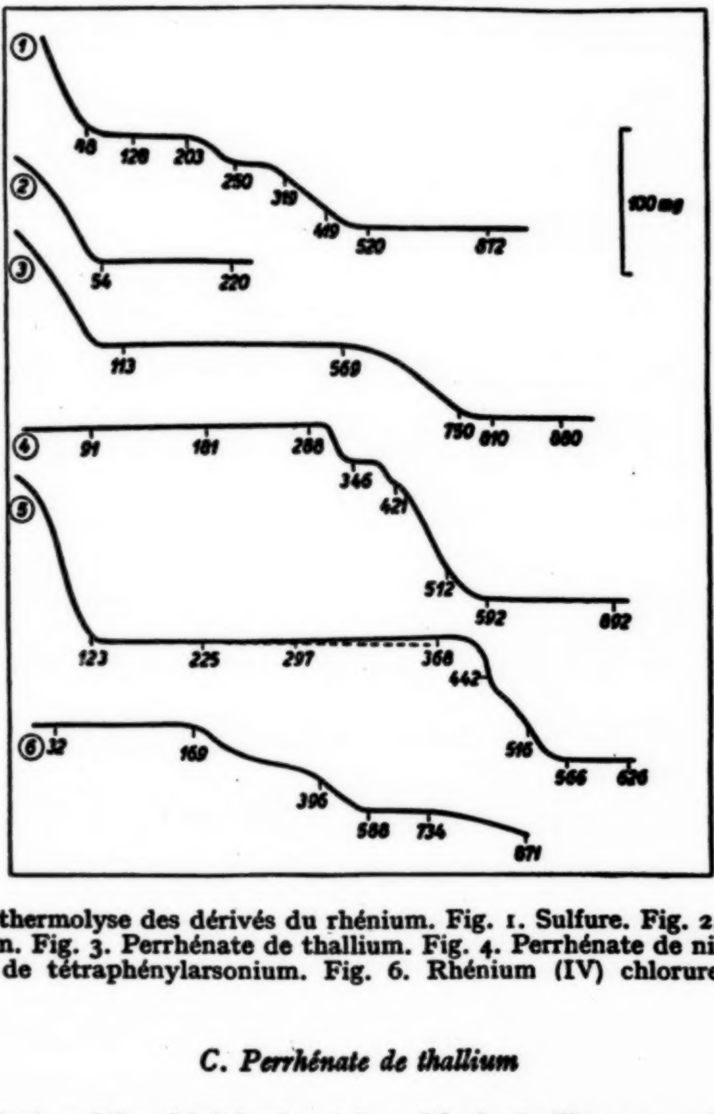
B. Perrhénate de potassium

Ce sel a déjà été étudié dans cette série[1]. Rappelons qu'il est sec dès 54°, qu'il commence à se dissocier dès 220°. A peu près convenable pour le dosage du potassium, le procédé est sans intérêt pour celui du rhénium en raison de la trop grande solubilité du sel.

---

* Pour LVIII (Tantale), voir U. M. DOAN ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 6 (1952) 135.

Bibliographie p. 141.



Courbes de thermolyse des dérivés du rhénium. Fig. 1. Sulfure. Fig. 2. Perrhénate de potassium. Fig. 3. Perrhénate de thallium. Fig. 4. Perrhénate de nitron. Fig. 5. Perrhénate de tétraphénylarsonium. Fig. 6. Rhénium (IV) chlorure de tétron.

C. Perrhénate de thallium

Ce perrhénate a été précipité suivant la méthode de KRAUSS ET STEINFELD[3]; après départ d'eau, il se montre stable, avec palier horizontal, de 90° à 569°. Malheureusement, ce palier ne peut être envisagé pour le dosage automatique, en raison de la solubilité encore trop élevée de ce sel (Fig. 3). Le départ des oxydes de rhénium et de thallium s'effectue alors régulièrement pour s'achever vers 800°.

Bibliographie p. 141.

D. Perrhénate de nitron

Ce précipité a été obtenu en suivant les indications de GEILMANN ET VOIGT[7], VOIGT[8], HECHT ET DONAU[6] et le sel formé se montre stable jusque vers 288-290°, mais, en gagnant légèrement du poids jusque là, à la manière du nitrate de nitron. La destruction s'effectue alors en cascade et le creuset se vide complètement vers 592°. Cette méthode qui a été beaucoup utilisée pour la gravimétrie ordinaire ne convient pas pour le dosage automatique (Fig. 4).

E. Perrhénate de tétraphénylarsonium

La technique suivie pour la préparation est celle de WILLARD ET SMITH[9] et la courbe enregistrée (Fig. 5) se fait remarquer par un départ d'humidité jusqu'à 106° en chauffage lent (3ème vitesse) ou jusqu'à 126° en chauffage rapide (1ère vitesse). Le palier du perrhénate de tétraphénylarsonium se maintient horizontalement jusqu'à 183-185°, mais ensuite, il y a gain d'oxygène jusqu'à 397°, puis, la destruction s'opère rapidement et le creuset est vide dès 566°. Nous proposons la portion 126-183° du palier pour effectuer le dosage automatique du rhénium.

F. Rhénium(IV)chlorure de tétron

Le réactif a été préparé au laboratoire en soumettant l'o-tolidine à l'action de l'iodure de méthyle et la précipitation est réalisée d'après GEILMANN ET HURD[10]. La courbe de pyrolyse de la Fig. 6 nous semble bien difficile à interpréter correctement avec la formule présumée d'un rhénium(IV)chlorure; si le poids reste bien constant jusqu'à 169°, le palier correspondant doit s'appliquer à un mélange. Nous proposons d'abandonner cette méthode en l'absence d'une structure connue pour le précipité.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié la précipitation du rhénium, en vue de son dosage pondéral et construit les courbes de thermolyse des dépôts obtenus. Ils ne retiennent que le procédé au perrhénate de tétraphénylarsonium (méthode WILLARD ET SMITH) pour effectuer le dosage automatique du métal.

SUMMARY

The authors have investigated the precipitation of rhenium with a view to the gravimetric determination and have constructed thermolysis curves of the precipitates obtained. Only the tetraphenylarsonium perrhenate method (of WILLARD AND SMITH) has been retained for the automatic determination of this metal.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben die Fällung des Rheniums zur gravimetrischen Bestimmung untersucht und die Thermolyse-Kurven der erhaltenen Niederschläge gezeichnet. Nur das Tetraphenylarsoniumperrhenat-Verfahren (Methode von WILLARD UND SMITH) wird zur automatischen Bestimmung des Metalles beibehalten.

Bibliographie p. 141.

BIBLIOGRAPHIE

[1] T. Duval et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 107.
[2] H. Tollert, *Naturwissenschaften*, 18 (1930) 849.
[3] F. Krauss et H. Steinfeld, *Z. anorg. Chem.*, 197 (1931) 52.
[4] W. Geilmann et G. Lange, *Z. anal. Chem.*, 126 (1944) 321.
[5] W. Geilmann, F. Wichmann et F. Wrigge, *Z. anal. Chem.*, 126 (1944) 418.
[6] F. Hecht et J. Donau, *Anorganische Mikrogewichtsanalyse*. Springer, Wien 1940.
[7] W. Geilmann et A. Voigt, *Z. anorg. Chem.*, 193 (1930) 311.
[8] A. Voigt, *Z. anorg. Chem.*, 249 (1942) 225.
[9] H. H. Willard et G. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11 (1939) 305.
[10] W. Geilmann et L. C. Hurd, *Z. anorg. Chem.*, 213 (1933) 336.

Reçu le 7 mai 1951

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU RHÉNIUM DANS LES PRODUITS NATURELS

par

S. TRIBALAT, I. PAMM ET M. L. JUNGFLEISCH

Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris (France)

INTRODUCTION

Nous avons amélioré la précision du dosage colorimétrique des traces de rhénium contenues dans les minerais de molybdène, mis au point par l'un de nous[1 et 2], en remplaçant la comparaison visuelle des colorations par la mesure de densités optiques effectuée à l'aide de l'absorptiomètre Spekker.

Après mise en solution du minerai, les traces de rhénium sont extraites en milieu alcalin par le chloroforme à l'état de perrhénate de tétraphénylarsonium. Ce sel organique est ensuite détruit, puis on provoque la formation du complexe thiocyané du rhénium que l'on dose colorimétriquement, après l'avoir extrait par l'alcool *iso*amylique.

Nous avons tracé des courbes d'étalonnage à l'aide de solutions connues: dans nos conditions opératoires, la loi de BEER est suivie lorsque la concentration en rhénium de l'extrait alcoolique est comprise entre $8 \cdot 10^{-7}$ et $2 \cdot 10^{-4}$ ion g/l.

A partir de ces droites d'étalonnage le dosage de solutions inconnues peut être effectué à 2 % près alors que la précision n'est que de 5 % seulement par colorimétrie visuelle.

La méthode permet de procéder rapidement au dosage en série du rhénium, en évitant la séparation longue et souvent imparfaite du molybdène au cours de laquelle des pertes en rhénium sont à craindre.

On trouve dans la bibliographie, quelques travaux sur le dosage colorimétrique du rhénium au moyen du thiocyanate et du chlorure stanneux: mais les auteurs supposent l'absence du molybdène ou bien conseillent de l'éliminer à l'aide de réactifs divers.

C. HURD ET J. BABLER[3] ont proposé de développer la coloration dans les conditions de concentration suivantes: acide chlorhydrique 2 %, thiocyanate de potassium 1 % et chlorure stanneux 0.4 % pour des solutions contenant 140 à 400 γ de rhénium par litre, soit $8 \cdot 10^{-7}$ à $2 \cdot 10^{-5}$ ion g/l. Il faut attendre 7 minutes avant d'extraire la coloration par le solvant qui peut être l'acétate de butyle,

Bibliographie p. 148.

le cyclohexanol ou l'éther éthylique. La loi de **Beer** est suivie dans le domaine de concentration adopté.

D'après W. **Geilmann et** H. **Bode**[4], l'élévation de la température, et une forte concentration en acide favorisent un développement rapide de la coloration.

A. D. **Melaven et** K. B. **Wethsel**[5] utilisent l'α-benzoïneoxime pour séparer le molybdène dont la quantité ne doit cependant pas excéder dix fois celle du rhénium, sinon une partie du rhénium est absorbé par le précipité Mo-α-benzoïneoxime.

Au moment d'envoyer ce mémoire, nous prenons connaissance du travail de E. E. **Malouf et** M. G. **White**[6] qui reprennent la méthode connue de séparation du molybdène, au moyen de l'éthylxanthate. Le rhénium est ensuite dosé colorimétriquement à l'état de complexe thiocyané en solution dans l'éther. Les auteurs analysent ainsi une molybdénite contenant 0.03 % de rhénium; les résultats semblent varier lorsque le rhénium est dosé à partir de solutions provenant de deux fusions distinctes d'un même échantillon.

I. VÉRIFICATION DE LA LOI DE BEER A PARTIR DE SOLUTIONS DE PERRHÉNATE DE POTASSIUM PUR

Pour étudier les facteurs susceptibles d'agir sur la formation du composé coloré, nous avons d'abord développé ce dernier dans des solutions acides de perrhénate de potassium pur, le solvant choisi pour l'extraction étant l'alcool isoamylique. Le maximum d'absorption en fonction de la longueur d'onde se trouve vers 430-440 mμ, comme nous l'avons vérifié à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman. Nous avons donc utilisé le filtre violet No. 601 pour les mesures de densité effectuées avec l'absorptiomètre Spekker.

Les solutions de rhénium ont été préparées par dilution d'une solution 10^{-2} M de perrhénate de potassium, et vérifiées par dosage gravimétrique du perrhénate de tétraphénylarsonium.

Au cours de cette étude préliminaire, nous avons constaté que:

1. La coloration jaune doit être complètement développée dans la phase aqueuse avant son extraction par l'alcool, sinon la coloration continue à augmenter avec le temps, mais très lentement dans la phase alcool. L'extraction doit avoir lieu 15 minutes après addition des réactifs.
2. L'augmentation des concentrations de l'acide chlorhydrique et du chlorure stanneux favorise le développement rapide de la coloration.
3. La saturation par les réactifs de l'alcool utilisé pour l'extraction ne modifie pas les résultats.

Mode opératoire

Nous avons finalement adopté le mode opératoire suivant qui permet d'obtenir des lectures stables et reproductibles au colorimètre:

Bibliographie p. 148.

5 ml de solutions variées de perrhénate de potassium de concentration connue dans l'acide chlorhydrique 8 *N* sont additionnés de 0.2 ml de solution de thiocyanate à 20 g pour 100 dans l'eau. Après une minute d'agitation, on ajoute 0.25 ml de solution de chlorure stanneux (100 g $SnCl_2$ aq. pour 100 ml d'acide chlorhydrique). On agite de nouveau une minute, laisse reposer 15 minutes, et extrait 2 fois par 10 ml d'alcool isoamylique. La phase alcoolique colorée est décantée, ajustée à 25 ml, centrifugée et portée au colorimètre 15 minutes après l'extraction. Sa densité optique est comparée à celle du solvant saturé par les réactifs. La loi de BEER est suivie.

Nous avons construit par exemple la droite représentative de la densité optique en fonction de la concentration en rhénium de l'extrait alcoolique pour des valeurs de celle-ci, comprise entre 8.10^{-6} et $4.4.10^{-5}$ ion g/litre. Si c est cette concentration, l, l'épaisseur de la cuve en centimètres (1 cm), $K = \frac{d}{lc}$ est la pente de la droite $d = f\,(lc)$. On trouve $K = 22.100$. Cette valeur de K étant assez élevée, l'intervalle de concentration correspondant à l'intervalle de densité optique utilisable pour avoir une bonne précision, est assez faible pour une cuve donnée.

De telles droites permettent le dosage du rhénium chaque fois qu'il est possible de former directement le complexe thiocyané, sans avoir besoin de séparer d'abord le rhénium des éléments étrangers.

II. VÉRIFICATION DE LA LOI DE BEER À PARTIR DE SOLUTIONS DE PERRHÉNATE CONTENANT DES SELS DE TÉTRAPHÉNYLARSONIUM ET DU CHLOROFORME

Nous faisons subir à la solution connue de perrhénate de potassium le traitement précédemment décrit pour la séparation rhénium- molybdène[1, 2] rappelée dans l'introduction. Le perrhénate de tétraphénylarsonium est extrait dans le chloroforme ainsi qu'une partie de l'excès de réactif.

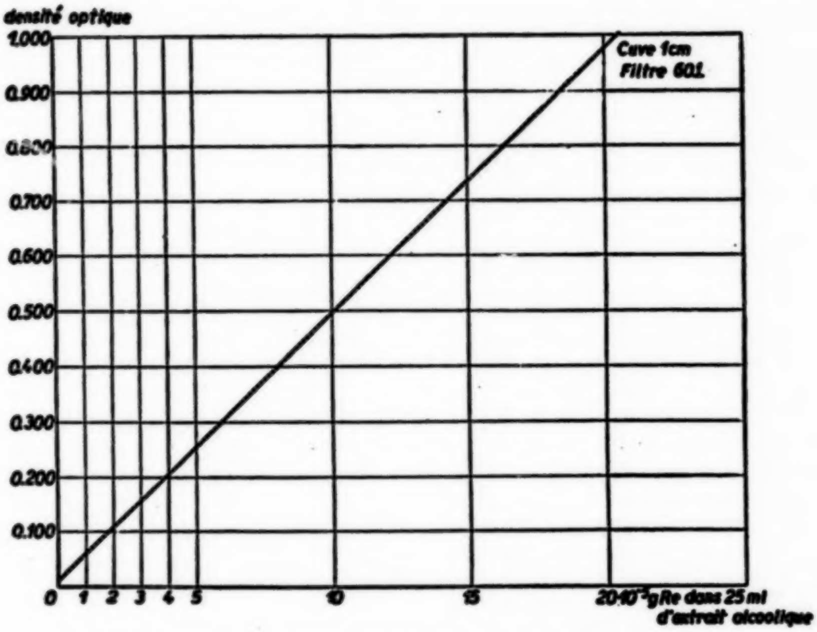
Dans le but de reproduire les conditions du dosage du rhénium dans les minerais, on prélève 5 ou 10 ml de la solution convenable étalon de perrhénate de potassium, ajoute 0.5 ml de solution de chlorure de tétraphénylarsonium, complète à 10 ml avec de l'eau s'il y a lieu et extrait 2 fois par 10 ml de chloroforme. On suit ensuite exactement le mode opératoire général qui est donné plus loin.

Les courbes d'étalonnage sont tracées en portant la densité optique en fonction de la quantité de rhénium en grammes ou en ion/g contenue dans 25 ml d'extrait alcoolique.

Pour demeurer dans les limites de densités optiques compatibles avec une erreur relative minimum sur la mesure, on peut soit construire plusieurs droites en utilisant des cuves d'épaisseurs variées, ce que nous avons fait (cuves de 0.5-1 et 4 cm), soit diluer convenablement la solution d'après un essai visuel préliminaire pour se trouver dans la portion utilisable de la courbe d'étalonnage.

Bibliographie p. 148.

Nous donnons ici une des courbes d'étalonnage établie avec la cuve de 1 cm. Elle est utilisable pour un intervalle de concentration d'environ $4.5\cdot10^{-6}$ à $4.5\cdot10^{-5}$ ion-g Re/litre dans l'extrait alcoolique. La constante est $K = 22.200$, valeur que l'on peut confondre avec celle trouvée en l'absence de chlorure de tétraphénylarsonium, mais ici la solution de comparaison étant, pour simplifier, de l'alcool *iso*amylique pur, la droite d'étalonnage a une très faible ordonnée à l'origine: en effet, comme nous l'avons déjà signalé[1], le chloroforme après extraction d'une solution exempte de rhénium traitée suivant le mode opératoire général peut être très légèrement coloré en jaune. Ceci n'est pas gênant si on prend soin de suivre toujours exactement le même mode opératoire. Il convient de vérifier périodiquement les courbes d'étalonnage.



Nous avons constaté à l'aide de nos courbes que la loi de Beer s'appliquait pour des concentrations dans le solvant comprises entre $8\cdot10^{-7}$ et $2\cdot10^{-4}$ ion g Re/litre.

L'étude des solutions diluées a été limitée par l'épaisseur de notre plus grande cuve (4 cm); pour les concentrations supérieures à $2\cdot10^{-4}$ ion g/litre, la droite s'incurve, ce que nous avons dû observer avec un filtre vert, la solution trop colorée ne permettant plus l'utilisation du filtre violet avec notre cuve d'épaisseur minimum.

III. DOSAGE DU RHÉNIUM DANS DES MINERAIS

La mise au point présente étant surtout pratique, nous donnons ici le mode

Bibliographie p. 148.

opératoire complet comprenant l'attaque et l'extraction du rhénium. Les modifications concernant la colorimétrie proprement dite doivent être respectées si on veut obtenir des résultats stables pendant un temps suffisant, et reproductibles à la précision indiquée.

Mode opératoire général

Réactifs

Acide nitrique fumant de pureté garantie
Acide chlorhydrique concentré de pureté garantie
Soude pure 10 *N* de pureté garantie
Bicarbonate de sodium solide de pureté garantie
Chlorure de calcium pur anhydre pulvérisé de pureté garantie
Chlorure de tétraphénylarsonium pur: solution aqueuse à 20 g/litre
Thiocyanate d'ammonium de pureté garantie: solution aqueuse à 20 gp. 100
Chlorure stanneux de pureté garantie: 100 g $SnCl_2$ aq. dans 100 ml HCl 12 *N*
Ether de pureté garantie 66°
Chloroforme rectifié (agité avec CO_3Na_2, puis distillé)
Alcool *iso*amylique de pureté garantie
Rhénium métallique ou perrhénate de potassium pur.

Nous rappelons le mode opératoire déjà indiqué[1 et 2] pour l'attaque et l'extraction.

1. *Attaque des minerais*

Peser 1 g de molybdènite, l'attaquer par une dizaine de ml d'acide nitrique fumant dans un erlenmeyer de 200 ml au bain-marie. Après attaque, transvaser la solution dans une capsule et toujours au bain-marie, chasser l'acide nitrique par de l'acide chlorhydrique sans jamais aller à sec. La solution réduite à 2 ml est neutralisée approximativement par la soude 10 *N*, puis amenée entre pH 8 et pH 9 par du bicarbonate de sodium et ajustée à 20 ou 25 ml dans une fiole jaugée.

2. *Extraction du rhénium*

Prélever après agitation 5 ou 10 ml de la solution. Ajouter une dizaine de milligrammes de réactif, soit 0.5 ml de solution *M*/20 ou 1 ml s'il y a précipité apparent de $(C_6H_5)_4AsReO_4$; compléter à 10 ml s'il y a lieu avec de l'eau distillée, puis extraire 2 fois avec 10 ml de chloroforme en agitant quelques minutes. Décanter. Agiter le chloroforme avec du chlorure de calcium anhydre et filtrer sur filtre mouillé de chloroforme. Cette opération est répétée une deuxième fois pour débarasser le solvant de toute trace de solution aqueuse de molybdate qui s'y trouve dissoute. Rincer légèrement le filtre avec un jet de pissette de chloroforme. Le filtrat est reçu dans une petite capsule pyrex.

Bibliographie p. 148.

3. *Dosage colorimétrique*

Evaporer au bain-marie jusqu'à 1 ml dans cette petite capsule, puis transvaser le chloroforme dans une ampoule à décanter de 30 ml, parfaitement sèche. Rincer très soigneusement la capsule avec du chloroforme. Le volume total du chloroforme dans l'ampoule est ramené à 0.2 ml par évaporation à l'aide d'une poire en caoutchouc. Laver ensuite la capsule avec de l'éther, puis réduire le volume d'éther à 1.5 ml de la même façon. Ajouter ensuite dans l'ampoule, 0.3 ml d'acide chlorydrique pur, agiter énergiquement 1 minute, ajouter ensuite: 0.2 ml de solution de thiocyanate, attendre 2 minutes, puis agiter 30 secondes, ajouter enfin 0.25 ml de solution stanneuse, attendre 2 minutes, puis agiter 30 secondes. Laisser reposer 15 minutes après addition du chlorure stanneux, et agiter 20 secondes avec 10 ml d'alcool *iso*amylique. Ajuster la phase alcoolique colorée à 25 ml dans une fiole jaugée en rinçant l'ampoule à décanter. Verser dans un tube à centrifuger, centrifuger, porter au colorimètre et effectuer la mesure 15 minutes après l'addition d'alcool, soit 30 minutes après addition du chlorure stanneux.

4. *Cas des solutions peu ou très concentrées*

Si la concentration du rhénium dans l'extrait alcoolique est inférieure à $10^{-6}M$, la prise d'essai devra être plus importante. Si on analyse un minerai, on pèsera plus de 1 g [1 et 2].

Si au contraire la concentration du rhénium dans l'extrait alcoolique dépasse $2 \cdot 10^{-4}$, il suffira de diluer suffisamment la solution bicarbonatée.

Remarque: Les impuretés de la molybdènite telles que le fer et le cuivre ne gènent pas le dosage (voir également réf. [2] p. 341).

IV. PRÉCISION

Nous avons vérifié le titre de solutions connues de perrhénate de potassium. A titre d'exemple, une solution $1.00 \cdot 10^{-4}M$ a été trouvée $1.01 \cdot 10^{-4}M$ (moyenne de trois essais).

Dans le tableau ci-dessous figurent les résultats du dosage du rhénium contenu dans une molybdènite.

A partir des solutions bicarbonatées provenant de trois attaques distinctes du minerai, nous avons effectué différentes extractions du rhénium, suivies du dosage colorimétrique. La courbe d'étalonnage utilisée est celle de la Figure 1.

L'écart-type sur la moyenne étant de $0.043 \cdot 10^{-5}$, le poids de rhénium contenu dans la prise d'essai est donc $(8.65 \pm 0.12) 10^{-5}$ g.

Pratiquement, en traitant deux prises d'essai provenant d'une seule attaque du minerai, on commet une erreur inférieure à 2 % sur la quantité de rhénium à doser, ceci pour une teneur de l'ordre de 0.01 %.

Bibliographie p. 148.

	Densité Optique	Poids de rhénium en gramme correspondant à la prise d'essai (Re contenu dans 25 ml d'alcool *iso*amylique)
1ère attaque		
1ère prise d'essai	0.422	$8.55 \cdot 10^{-5}$
2ème prise d'essai	0.435	$8.80 \cdot 10^{-5}$
2ème attaque		
1ère prise d'essai	0.425	$8.60 \cdot 10^{-5}$
2ème prise d'essai	0.426	$8.62 \cdot 10^{-5}$
3ème attaque		
1ère prise d'essai	0.430	$8.70 \cdot 10^{-5}$
	Moyenne	$8.65 \cdot 10^{-5}$

RÉSUMÉ

Des traces de rhénium sont séparées par extraction du perrhénate de tétraphénylarsonium dans le chloroforme, et dosées ensuite par absorptiomètrie à l'état de complexe thiocyané en solution dans l'alcool *iso*amylique.

SUMMARY

Traces of rhenium, in the form of tetraphenylarsonium perrhenate, are extracted by chloroform, and determined absorptiometrically in the form of a complex thiocyanate in *iso*amyl alcohol solution.

ZUSAMMENFASSUNG

Spuren von Rhenium werden durch Extraktion des Tetraphenylarsonium-perrhenats mit Chloroform isoliert und dann in Form eines Thiocyan-Komplexes in *iso*amylalkoholischer Lösung bestimmt.

BIBLIOGRAPHIE

[1] S. Tribalat, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 113 à 125.
[2] S. Tribalat, *Thèse-Ann. Chim.*, 3 (1949) 323.
[3] L. C. Hurd et B. J. Babler, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936) 112-114.
[4] W. Geilmann et H. Bode *Z. anal. Chem.*, 128 (1948) 498.
[5] A. D. Melaven et K. Wethsel, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 1209-11.
[6] E. E. Malouf et M. G. White, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 497-99.

Reçu le 4 mai 1951

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU TITANE DANS LES ACIERS EN PRÉSENCE DE VANADIUM PAR L'ACIDE CHROMOTROPIQUE

par

MLLE R. ROSOTTE ET E. JAUDON

Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye (France)

Le dosage du titane et du vanadium en présence l'un de l'autre se fait habituellement en utilisant la méthode à l'eau oxygénée par deux opérations successives en l'absence puis en présence de fluorure de sodium ou en mesurant l'absorption à deux longueurs d'onde différentes[1]. Quelle que soit la solution adoptée la sensibilité laisse à désirer.

L'existence d'une coloration spécifique du titane par son action sur l'acide chromotropique a été signalée dès 1902[2], mais ce n'est qu'en 1935 que G. PANCHENKO ET M. V. RAETZKI[3] l'ont utilisée quantitativement, depuis d'autres auteurs[4] l'ont envisagée avec plus ou moins de succès sans d'ailleurs préciser le mode opératoire, ce qui nous a amené à déterminer les conditions favorables à la colorimétrie quantitative.

Préparation du réactif

L'acide chromotropique ou 1.8-dihydroxynaphtalène-3.6-disulfonique est décrit[5] comme un solide blanc cristallisé en aiguilles, il peut donner quatre sels de sodium dont les plus courants sont le disodique (en -SO_3Na) et le trisodique, ce dernier est neutre. Ces produits sont de conservation difficile et on trouve sous le nom d'acide chromotropique et de sel de sodium des produits colorés.

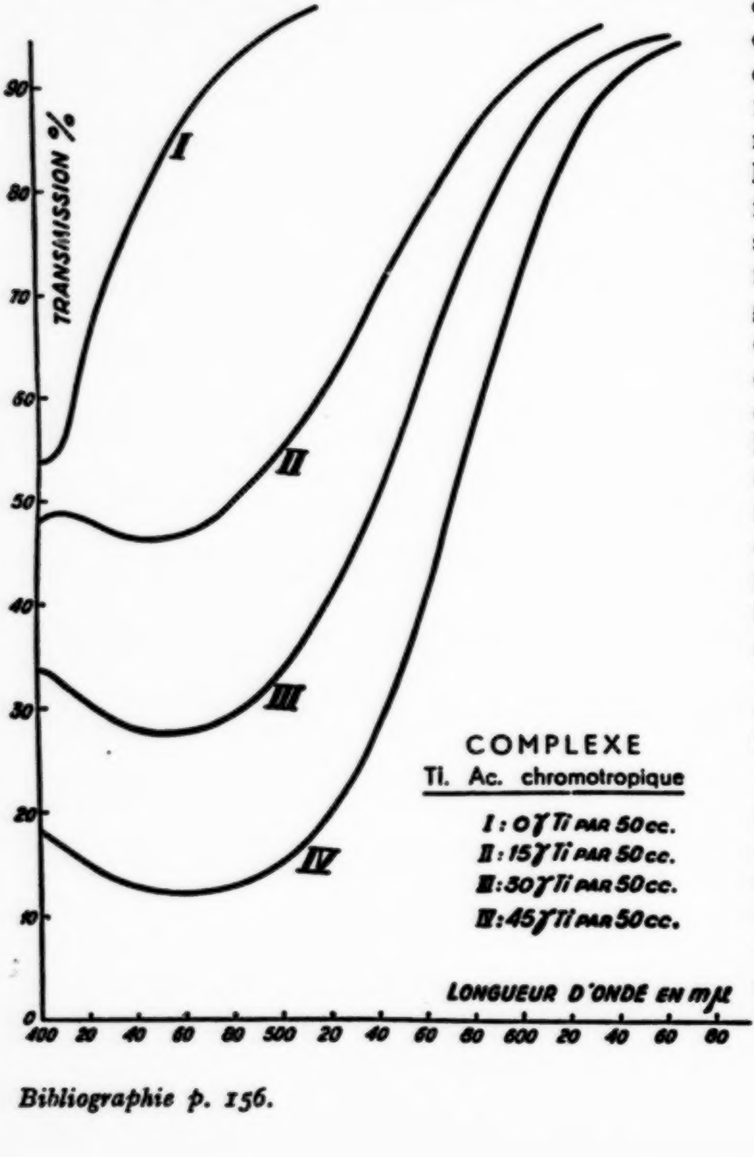
Le sel neutre de sodium de l'acide chromotropique en solution aqueuse à environ 2.5 % donne avec un sel de titane une coloration rosée à reflets bruns; afin d'obtenir des teintes plus franches nous avons cherché à décolorer la solution organique. Le charbon adsorbe le réactif et ses impuretés, l'alumine pour chromatographie de Prolabo, après lavage à l'eau acidulée, est plus sélective que le charbon et donne des résultats satisfaisants en conjugaison avec l'action stabilisatrice du sulfite de sodium. L'action du sulfite de sodium, suivant son mode d'introduction, a été contrôlée par l'examen du complexe formé par des solutions de réactifs *A*, *B* et *C* avec une même quantité de titane (Tableau I).

Bibliographie p. 156.

TABLEAU I

Complexe	Temps					
	30 min	90 min	240 min	7 h	24 h	72 h
30 γ Ti+A	27.1	27.1	27.2	27.2	27.5	28.2
30 γ Ti+B	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.2
30 γ Ti+C	19.6	19.5	19.4	19.4	19.5	19.6

Pour un réactif donné, la stabilité est largement suffisante; le complexe C a été le moins influencé par la teinte propre du réactif, dans l'exposé qui va suivre ce réactif sera seul envisagé, il se prépare de la façon suivante: 1.5 g de produit commercial ont été délayés dans 25 ml d'eau, filtrés sur papier puis sur creuset de verre fritté de porosité 5, garni d'une mince couche de pulpe de papier recouverte d'un centimètre d'alumine; le filtrat auquel on ajoute 2 à 3 mg de sulfite de sodium est amené à 50 ml. Les additions seront de 2 ml par fiole de 50 ml.



Formation du complexe

Les caractéristiques spectrophotométriques du complexe titane-acide chromotropique ont été relevées au spectrophotomètre enregistreur Hardy (Fig. 1). Le

Bibliographie p. 156.

maximum d'absorption se situe vers 460 mμ, dans ces conditions l'écran Wratten 47 convient pour la mesure des densités optiques de ces solutions avec un appareil à écrans. Les cuves employées auront toujours 1 cm d'épaisseur et les densités optiques seront exprimées en degrés Vernes: 100 fois la densité optique vraie.

Toutes conditions étant égales, notamment le pH, on constate que le complexe titane - acide chromotropique suit la loi de **Beer**, tout au moins dans le domaine expérimenté (Tableau II et III).

TABLEAU II

Concentration γ par 50 ml	Densité optique
15	15.2
30	23.0
45	30.9
60	38.0

TABLEAU III

Concentration γ par 50 ml	Densité optique
15	11.5
30	19.1
45	26.8

La pente se conserve sensiblement et l'influence du réactif se traduit par une différence sur l'ordonnée à l'origine.

Influence du pH *et effet de sel*

Lorsqu'à une solution du complexe titane - acide chromotropique on ajoute de l'acide sulfurique dilué, la coloration pâlit, si on neutralise par l'ammoniaque la coloration redevient brun-rose puis vire au jaune, une nouvelle acidification ramène vers la coloration primitive; la teinte dépend essentiellement du pH de la solution.

Soit une solution contenant 45 γ de titane par 50 ml, à différents pH, on relève les densités optiques suivantes (Tableau IV).

TABLEAU IV

pH	2.2	3.1	3.25	3.8	4.0	4.4
Densité	19.6	20.6	20.9	27.8	27.7	27.8

Bibliographie p. 156.

Autour du pH 4.1 le complexe suit la loi de **Beer** (Tableau V).

TABLEAU V

Concentration γ par 50 ml	15.0	30.0	45.0	60.0
pH	4.1	4.25	4.1	4.1
Densité	14.2	20.9	27.7	34.5

Mais en essayant d'amener une solution complexe très acide au pH convenable à l'aide de l'ammoniaque ou de la soude, on constate un virage au jaune bien avant d'avoir atteint l'acidité précédemment définie; la présence d'une quantité importante de sel neutre modifie les conditions de pH de développement optimum de la teinte, or la séparation électrolytique du fer* laisse une solution fortement acide, il importe donc de préparer les gammes de référence avec une quantité d'acide sulfurique sensiblement équivalente à 10 ml d'une solution de sulfate d'ammonium à 10 % par 50 ml de solution finale.

On constate que pour des solutions ainsi chargées de sel neutre, un pH inférieur à 2.8 ou supérieur à 3.3 donne des densités optiques plus faibles pour une même concentration en titane (Tableau VI).

TABLEAU VI

pH	2.8	3.1	3.4
Densité	27.8	30.9	29.6

Un pH d'environ 3-3.2 est satisfaisant (Tableau VII).

TABLEAU VII

Concentration γ par 50 ml	15.0	30.0	45.0	60.0
pH	3.12	3.05	3.1	3.02
Densité	15.2	23.0	30.9	38.0

La nature de la base neutralisante est sans importance ainsi que le montrent les résultats suivants (Tableau VIII).

---

* voir plus loin: Influence du fer.

TABLEAU VIII

Concentration γ par 50 ml	pH Base NH_4OH	Densité	pH Base NaOH	Densité
12.5	3.15	9.2	3.10	9.2
25.0	3.15	16.0	3.10	16.0
37.5	3.10	23.2	3.10	23.1
50.0	3.10	30.1	3.05	30.0

Deux heures après les premières lectures, un second passage au colorimètre a donné les mêmes résultats; notre préférence est allée à l'ammoniaque qui, obtenue pure par distillation, ne s'altère pas en flacon de verre.

Pour repérer le pH des solutions de nombreux mélanges d'indicateurs colorés ont été essayés sans qu'aucun ne donne réellement satisfaction, la mesure du pH reste nécessaire pour une colorimétrie de précision.

On a cherché à tamponner les solutions; les mélanges acétique et phtalique sont insuffisants, le mélange citrique complexe le titane, le mélange de 0.4 molécule d'acide formique avec 0.1 molécule de formiate de sodium par litre a donné des résultats satisfaisants à raison de 10 ml par 50 ml de solution; les pH mesurés ont oscillés de 2.95 à 3.1.

Influence du fer et du vanadium

A une solution devant contenir finalement 30 γ de titane par 50 ml, il a été ajouté sous forme d'alun de fer des quantités croissantes de fer de 0 à 200 mg, puis l'absorption du complexe a été mesurée après une demi-heure, 4 heures, etc.. (Tableau IX).

TABLEAU IX

Solution	30 min	240 min	1 jour	3 jours
30 γ Ti	19.9	19.8	19.8	19.8
30 γ Ti + 50 mg Fe	20.8	20.2	20.1	20.1
30 γ Ti + 100 mg Fe	21.8	20.8	20.8	20.6
30 γ Ti + 200 mg Fe	23.1	22.4	21.7	20.4

Le fer (III) agit d'une façon sensible sur la couleur et la stabilité du complexe, son élimination est nécessaire; le dosage du vanadium par le complexe phosphotungstique implique déjà la séparation du fer. Nous l'effectuons régulièrement par électrolyse sur cathode de mercure, d'autres méthodes d'isolement du titane peuvent être envisagées (acide hydroxy-phénylarsénique)[6].

Après électrolyse, le vanadium reste en solution, son influence a été étudiée en examinant comparativement l'effet de l'acide chromotropique sur des solutions de titane seul et sur des solutions à même concentration de titane, mais contenant des quantités connues de vanadium, les différences constatées n'ont jamais dépassé les erreurs de lecture possibles (Tableau X).

TABLEAU X

Ti γ par 50 ml	V γ par 50 ml	Densité	Ti γ par 50 ml	V γ par 50 ml	Densité
30	0	19.5	25	0	18.3
30	40	19.7	25	20	18.3
30	0	19.3	37.5	0	25.1
30	40	19.5	37.5	40	25.1
30	0	19.7	50	0	32
30	20	19.7	50	60	32.1
30	40	19.8			

Le vanadium sera pratiquement sans influence sur le dosage du titane au moyen de l'acide chromotropique.

Domaine d'emploi

L'expérience a montré qu'il était bon de ne pas soumettre à la colorimétrie des solutions de faibles densités optiques: 10 γ par 50 ml, ni des solutions de plus de 60 γ par 50 ml (cuve de 1 cm) de crainte d'un écart de la loi de BEER.

Méthode de dosage dans les aciers et les fontes

Réactifs

1. Acide sulfurique (1 : 4)
2. Acide nitrique (d = 1.33)
3. Ammoniaque (d = 0.920)
4. Réactif chromotropique
5. Solution formique
   Acide formique 0.4 mol. g
   Formiate de sodium 0.1 mol. g } Eau q.s. 1 litre
6. Ammoniaque à 10 %
7. Bleu de bromophénol à 0.02 % dans l'alcool
8. Sulfate d'ammonium à 10 %.

Appareillage

1. Electrolyseur à cathode de mercure[7]
2. pH mètre
3. Spectrophotomètre à réseau (460 mμ) ou à écran (Wratten No. 47).

Mode opératoire

a. Peser exactement 500 mg de métal, les dissoudre dans 20 ml d'acide sulfurique (1) dans un bécher sur plaque chauffante, ajouter en fin d'attaque quelques gouttes d'acide nitrique (2), évaporer à fumées blanches et laisser refroidir.

b. Redissoudre à chaud, si nécessaire, dans environ 30 ml d'eau.

c. Filtrer, recueillir le filtrat dans un bécher de 100 ml, laver soigneusement le filtre. Concentrer si le volume dépasse 40 ml.

d. Effectuer l'électrolyse sur cathode de mercure[7].

e. Recueillir la solution dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 10 ml d'ammoniaque (3), amener au volume.

f. Mettre dans une fiole de 50 ml une partie aliquote convenable (de façon à avoir 60 γ maximum de titane), ajouter 2 ml de réactif (4) et 10 ml de solution formique (5).

g. Neutraliser partiellement par l'ammoniaque (6)

(si les conditions d'électrolyse ont été respectées, 6 ml de solution d'ammoniaque (6) par 5 ml de prélèvement sont suffisants, sinon, on se guidera sur le virage du bleu de bromophénol (7)).

h. Vérifier le pH, l'ajuster s'il y a lieu à 3-3.2 et compléter à 50 ml.

i. Préparer en même temps une gamme de référence de 10 à 60 γ de titane par 50 ml par prélèvements à partir d'une solution mère auxquels on ajoutera dans la fiole de 50 ml:

2 ml de réactif (4)
10 ml de solution formique (5)
10 ml de solution de sulfate d'ammonium (8).

Agiter et amener au trait de jauge.

Cette gamme sera renouvelée tous les jours pour tenir compte de l'évolution possible du réactif.

RÉSULTATS

La méthode de dosage du titane par l'acide chromotropique appliquée à l'échantillon type „Cast Iron No. 206" des British Chemical Standards a donné sur des prises d'essai différentes les teneurs en Ti suivantes:

0.16_1 — 0.16_5 — 0.16_8 — 0.17_2 — 0.16_8 — 0.16_8 — 0.17_2.

La teneur moyenne indiquée était de 0.16 avec comme valeurs extrêmes 0.14 - 0.18 en présence de 0.14 de vanadium.

Dans une solution de titane pur, le complexe orangé de l'eau oxygénée permet de doser au minimum 2 γ par ml (8) tandis que l'acide chromotropique, en présence de vanadium, permet d'atteindre 0.2 γ par ml avec une dispersion moindre des résultats.

Bibliographie p. 156.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié l'influence de divers facteurs sur la formation du complexe coloré sel de titane - acide chromotropique.

Après avoir stabilisé le réactif, les courbes d'absorption ont été tracées pour vérifier le choix du domaine de longueur d'onde. L'étude de l'influence du pH, puis de l'effet de sel, ont permis de déterminer les conditions favorables à la colorimétrie quantitative: pH 3-3.2 en présence de sulfate d'ammonium.

L'influence du fer a été éliminée par l'électrolyse sur cathode de mercure, celle du vanadium est nulle. Les résultats obtenus sur un échantillon-type, d'après un mode opératoire décrit, montrent ce qu'on peut attendre de cette méthode de dosage du titane en présence de vanadium.

SUMMARY

The influence of different factors on the formation of coloured complex salts of titanium-chromotropic acid were studied.

After stabilising the reagent absorption curves were traced to verify the choice of wavelength. The most favourable conditions for quantitative colorimetry were determined by studying the effects of salts and pH: pH 3-3.2 in the presence of ammonium sulphate.

The influence of iron was eliminated by electrolysing with a mercury cathode; vanadium has no effect. Results obtained with a typical sample show that this method can be used to determine titanium in the presence of vanadium.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben den Einfluss verschiedener Faktoren auf die Bildung des gefärbten Komplexes Titan-Chromotropsäure untersucht.

Das Reagens wurde stabilisiert und die Absorptionskurven gezeichnet um die Wahl des Wellenlängen-Bereiches zu kontrollieren. Der Einfluss von pH und von Salzen wurde untersucht und auf diese Weise die folgenden günstigen Bedingungen für die quantitative Kolorimetrie ermittelt: pH 3-3.2 und Anwesenheit von Ammoniumsulphat.

Der Einfluss des Eisens wurde durch Elektrolyse mit Quecksilberkathode ausgeschaltet; Vanadium übt keinen Einfluss aus. Die Ergebnisse, welche für eine typische Probe unter Verwendung eines beschriebenen Verfahrens erhalten wurden, zeigen, was man von dieser Bestimmungsmethode des Titans in Gegenwart von Vanadium erwarten kann.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A. Weissler, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945) 695.
[2] K. A. Hofmann, Diss. München, 1902.
[3] G. A. Panchenko et M. V. Raetzki, *J. Chimie Appliquée* (URSS), 8 (1935) 718-21.
[4] Thanheiser, *Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf*, 22 (1940) 255.
[5] Beilstein, *Réf. XL*, 307.
[6] M. Jean, *Précis d'analyse chimique des aciers et des fontes*, Dunod 1949, p. 317.
[7] P. Rocquet, *Rev. de Mét.*, Sept. 1943, 276.
[8] G. Charlot et D. Bezier, *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*, 2ème éd. 1949 p. 613.

Reçu le 18 juin 1951

SUR L'ANALYSE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE ET SON APPLICATION EN ANALYSE SIDÉRURGIQUE

par

M. JEAN

Paris (France)

Le présent mémoire comporte la présentation d'un spectrophotomètre plus particulièrement étudié en vue de son application à l'analyse des produits métallurgiques, ainsi que des produits qui, du point de vue analytique, peuvent en être rapprochés, tels que les pigments de peintures, les bains de chromage et de nickelage électrolytiques etc.....

Le champ d'application de l'appareil ainsi conçu n'est bien entendu pas limité au domaine technologique, mais il est constitué par l'analyse colorimétrique et néphélométrique toute entière.

Au moyen de l'appareil ainsi réalisé, différents dosages courants de l'analyse sidérurgique appliquée (aciers et fontes) ont été traités.

Bien que ces méthodes analytiques auxquelles il est fait appel en vue de ces déterminations ne soient pas nouvelles, et que l'on se soit par suite proposé à l'origine de faire usage des techniques telles qu'elles sont publiées dans la littérature, quelques modifications ont cependant dû leur être apportées:

soit afin d'en améliorer la généralité (manganèse, cuivre, etc.....)

soit afin de les rendre applicables au moyen du spectrophotomètre (silicium, phosphore, etc....)

DESCRIPTION SOMMAIRE DU SPECTROPHOTOMÈTRE

Le spectrophotomètre est destiné à effectuer des dosages colorimétriques par absorption en lumière monochromatique.

Il comporte essentiellement (Figure 1) un monochromateur à prisme et les dispositifs d'absorption et de mesure.

Monochromateur. Un prisme reçoit la lumière blanche émise par la lampe à filament de tungstène L, au travers de la fente F_1. Un volet, commandé par la vis V_1, et agissant sur le faisceau lumineux incident, sert au réglage au zéro de l'appareil. L'image du spectre émergeant est formée sur la fente F_2.

Une came commandée par un bouton gradué en longueur d'onde permet de faire tourner le prisme afin d'éclairer la fente F_2 avec la radiation choisie. La

Bibliographie p. 185/186.

largeur de la bande spectrale passant par la fente F_2 est définie par la largeur de cette dernière: la bande passante varie de 6 à 8 Å dans le violet, à 40 à 50 Å dans l'extrême rouge.

Un dispositif mécanique vibrateur masque alternativement, suivant la hauteur, la fente F_2 en deux portions, donnant deux faisceaux lumineux. Le faisceau supérieur traverse la cuve à mesurer et tombe, après réflexion sur le miroir M, sur la cathode de la cellule photoélectrique G. Le faisceau inférieur traverse, par l'intermédiaire d'un jeu de miroirs, le coin optique logarithmique C et vient également tomber sur la cathode de la même cellule photoélectrique G. La cellule reçoit donc dans une demi-alternance l'un des faisceaux lumineux, et l'autre faisceau dans la demi-alternance suivante. Suivant la radiation utilisée, on peut mettre en service, soit une cellule à antimoine (U.V à orangé), ou bien une cellule à césium (jaune orangé à I.R). Ces cellules sont des cellules à gaz.

Le zéro de l'appareil est fait en agissant sur la vis V_1, laquelle commande le volet destiné à rendre les deux faisceaux d'égale intensité, et qui est déplaçable selon la hauteur de la fente.

Le faisceau de mesure traversant la cuve, et le faisceau de comparaison traversant le coin C, issus tous deux de la fente F_2, ont donc la même longueur d'onde.

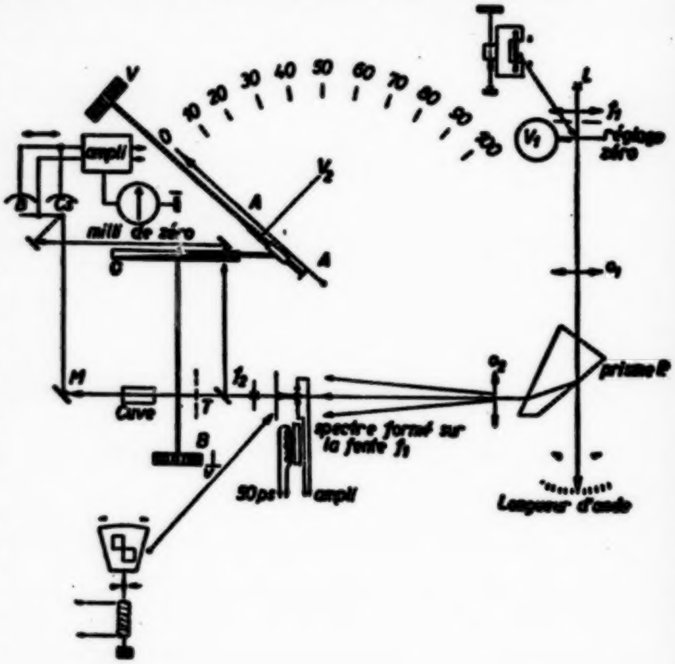


Fig. 1.

Le dispositif mécanique vibrateur, placé devant la fente F_2, qui commande les deux faisceaux, agit synchroniquement sur un commutateur qui redresse les impulsions produites par la cellule, amplifiées par un amplificateur électronique. Lorsque les flux lumineux qui suivent l'un et l'autre chemins optiques (par la cuve d'une part, par le coin d'autre part), sont égaux, la cellule reçoit un flux lumineux constant; l'appareil de mesure (milli de zéro) indique dès lors le zéro.

Le principe de l'appareil utilise donc la méthode dite „d'égale déviation"; l'égalité du flux lumineux de mesure (passant par la cuve) et du flux de comparaison (passant par le coin) se traduit par la lecture du zéro sur le milliampèremètre.

L'épaisseur des cuves peut varier de 1 à 10 centimètres. Le logement des cuves comporte deux postes, l'un pour une cuve témoin, l'autre pour une cuve d'essai,

Bibliographie p. 185/186.

chacune d'elles pouvant être amenée, par une commande, dans le faisceau monochromatique.

Dispositif de sensibilité variable Le bouton B, qui commande la course du coin C, agit également sur l'aiguille A, laquelle parcourt la graduation de l'appareil, divisée en 100 divisions.

Afin d'utiliser la totalité de cette graduation pour couvrir toute la gamme intéressante en vue du dosage considéré, un dispositif mécanique fait correspondre la totalité de cette graduation à une fraction du coin: le bouton B entraîne le coin photométrique par l'intermédiaire d'un pignon et d'une crémaillère, et l'aiguille A par l'intermédiaire d'un système de leviers dont on peut modifier le

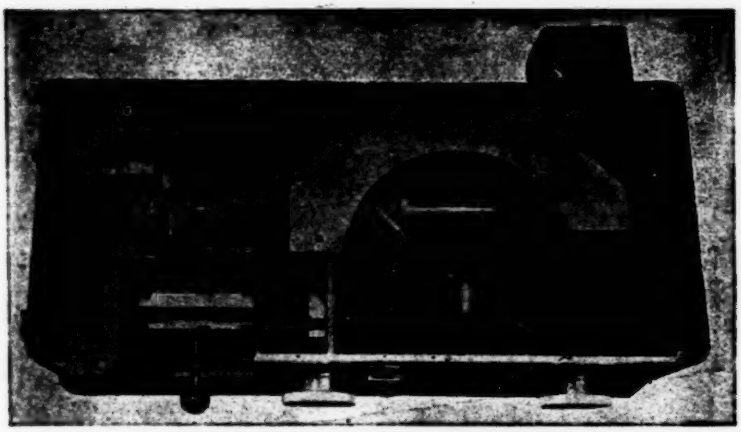


Fig 2.

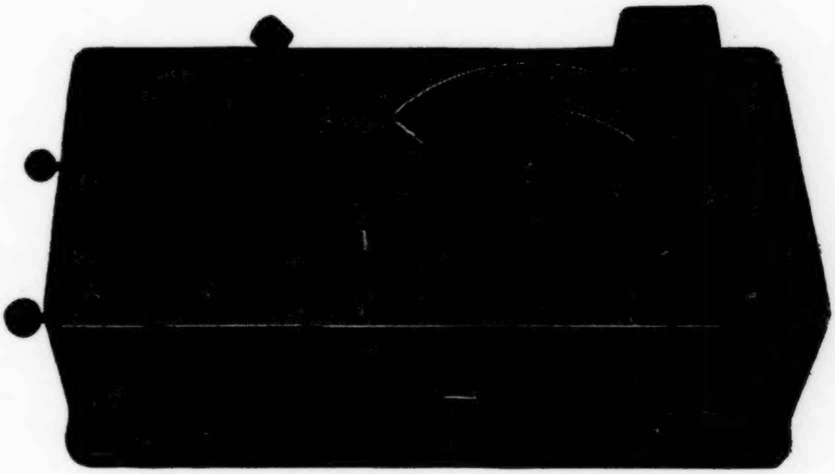


Fig. 3.

Bibliographie p. 185/186.

rapport de multiplication par la commande de la vis V. La modification de ce rapport n'entraîne pas de décalage du zéro initial, l'axe de la vis V étant rendu parallèle à l'aiguille A.

La densité du coin optique est de ***un***, le réglage de la sensibilité variable pouvant l'abaisser à ***un demi*** au maximum.

Une tare optique en verre neutre, de densité ***un demi*** environ est disposée en T, afin d'être introduite à volonté dans le faisceau lumineux traversant la cuve.

Son interposition permet de régler, à l'aide de la vis V, la course du coin C, donc de l'aiguille A, de manière que cette dernière indique la division 100 de la graduation, pour le maximum de teneur adopté, dans le dosage considéré. Ce dispositif a pour but de dispenser, lors de chaque série de dosages, de préparer le témoin correspondant au maximum admis, en vue du réglage de l'appareil à la division 100 de la graduation.

Les figures 2 et 3 donnent des vues photographiques de l'appareil.

La technique d'utilisation est décrite en détail en appendice (p. 176-185).

Dosage du manganèse

Les données de la Littérature sont des plus abondantes relativement à l'oxydation du manganèse au stade permanganique, par le persulfate d'ammonium et par le periodate de potassium. Sans faire une énumération complète des nombreux mémoires [1] ayant trait à cette réaction d'oxydation, on citera les plus récents d'entre eux.

STRICKLAND ET SPICER[2], montrent que, dans l'oxydation au stade permanganique par le periodate, en milieu sulfurique ou nitrique, la vitesse de l'oxydation passe par un minimum, en fonction de l'acidité, pour une concentration en acide de 1.5 M; des acidités moins élevées, ou plus élevées, accélèrent la réaction, celle-ci atteignant sa vitesse maximum pour une acidité sulfurique de 3 M à 6 M, ou pour une acidité nitrique de 4 M à 7 M, à la température de 100°.

Des données analytiques, valant pour les applications directes aux alliages et matériaux à base d'aluminium sont indiquées par LACROIX ET LABALADE[3]; l'oxydation est en particulier faite en présence d'acide phosphorique, stabilisateur d'emploi classique dans la formation de l'ion permanganique.

La technique donnée par PIETERS, HANSSEN ET GEURTS[4] en vue de l'analyse colorimétrique des aciers est celle qui a servi de base au présent travail.

Selon un travail d'EBORALL[5] les attaques sont faites en milieu sulfurique, et le milieu est oxydé non par l'acide nitrique, mais par le nitrate de sodium qui procure une meilleure oxydation du tungstène.

LINGANE ET COLLAT[6] décrivent une méthode de dosage du manganèse et du chrome, employant le periodate comme oxydant; un rapport de la British Iron Steel Research Association conclut à une technique similaire[7].

Dans une communication récente, DOZINEL[8] traite de la méthode d'oxydation

Bibliographie p. 185/186.

au persulfate. C'est d'une microméthode que traite également MASSINON[9].

De cet ensemble de données, la technique décrite en appendice a été extraite.

Le mode d'attaque et le mode de dosage ont été à dessein rendus absolument généraux, les carbures des aciers alliés étant, en particulier, attaqués et mis en solution. Aucune séparation analytique n'est nécessaire, et la technique décrite vaut aussi bien pour les fontes, pour les aciers ordinaires ou faiblement alliés, pour les aciers rapides contenant Cr, Mo, W, Co, V, ou pour les inoxydables, du type 18/8 par exemple: le spectrophotomètre, travaillant en lumière monochromatique, suffit à lui seul pour éliminer l'influence des éléments d'alliage sur la détermination.

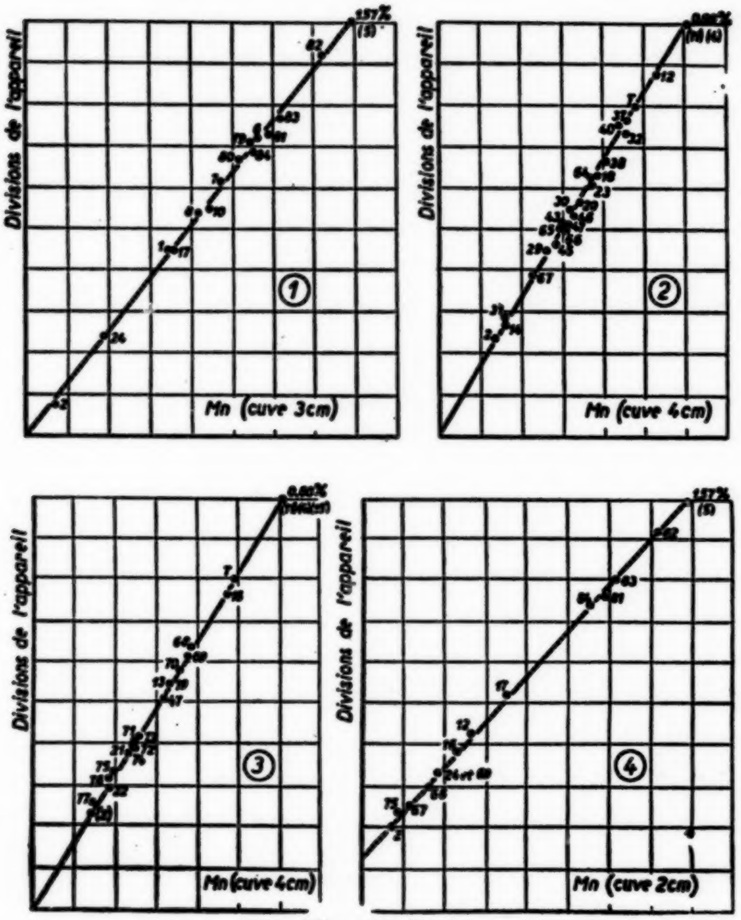


Planche I

Les courbes (1) à (4) ont trait au dosage du manganèse dans des aciers de nuances variées.

Les teneurs portées dans toutes ces courbes sont celles que donne l'analyse

Bibliographie p. 185/186.

chimique par les méthodes normalisées; elles sont indiquées dans le tableau général en appendice (p. 176-189).

Dosage du silicium

La technique utilisée est celle de VAUGHAN décrite en appendice*.

Il a été toutefois nécessaire, en vue d'obtenir des liquides de densités optiques appropriées au photométrage, de diluer les témoins et les essais après développement de la coloration. Une acidité insuffisante du milieu entraîne toutefois la réduction de l'acide molybdique, de sorte que la stabilité de la coloration de l'essai et la non-coloration du témoin ne sont acquises qu'au prix d'une augmentation de l'acidité du milieu. Celle-ci doit en outre augmenter, ainsi qu'il a été montré par DAVIS ET BACON[11], puis par BACON[12], en même temps que les concentrations en molybdate et en chlorure stanneux.

Dans la méthode au silicomolybdate jaune (techniques de PINSL, de ROSENTHAL CAMPBELL etc...), l'optimum d'acidité sulfurique, chlorhydrique, ou mieux nitrique, est de l'ordre de $N/10$ [1,13].

J'ai pu observer que les résultats auxquels conduit l'étude de cette méthode au silicomolybdate, et concernant l'influence de l'acidité sur la stabilité du complexe silicomolybdique jaune, ne sont pas transposables à la méthode au bleu de molybdène réduit. Dans cette dernière méthode, l'acidité sulfurique, seule convenable, doit être largement plus élevée que dans la première.

J'ai vérifié que le temps pris par l'attaque sulfurique de l'échantillon n'a pas d'influence pratique sur le résultat du dosage.

L'attaque, généralement rapide, peut cependant se prolonger si l'acier est difficilement attaquable, et on pourrait redouter une séparation de la silice, avec comme conséquence un résultat erroné[1]. L'expérience montre que cet inconvénient n'existe pas en fait et que des attaques, mêmes prolongées quatre à huit heures, conduisent au même résultat qu'une attaque vive ou brutale du même échantillon.

Ainsi que le montrent les courbes (5) à (8), les points correspondant à des teneurs en silicium groupées entre 0 et 0.5% environ d'une part, et entre 0.3 et 1% d'autre part, peuvent être représentés par des droites de dosage. Mais pour une gamme de teneurs plus large (0 à 1% environ), les points ne peuvent plus être considérés comme alignés.

Aussi est-il préférable de tracer des courbes de dosage séparées de 0 à 0.5%, et de 0.4 à 1%, teneurs entre lesquelles les courbes peuvent être assimilées à des droites.

---

* Ce travail était achevé au moment de la parution du mémoire du „Analysis Committee of the Iron and Steel Institute" [10]. Les données de cette importante communication n'ont donc pas pu être mises à profit ici-même..

Bibliographie p. 185/186.

Dosage du phosphore

L'une des méthodes utilisées est celle de KATZ ET PROCTOR[1] au phosphomolybdate réduit (courbes 9 à 11), avec toutefois les modifications suivantes, rendues nécessaires par la conception même de l'appareil.

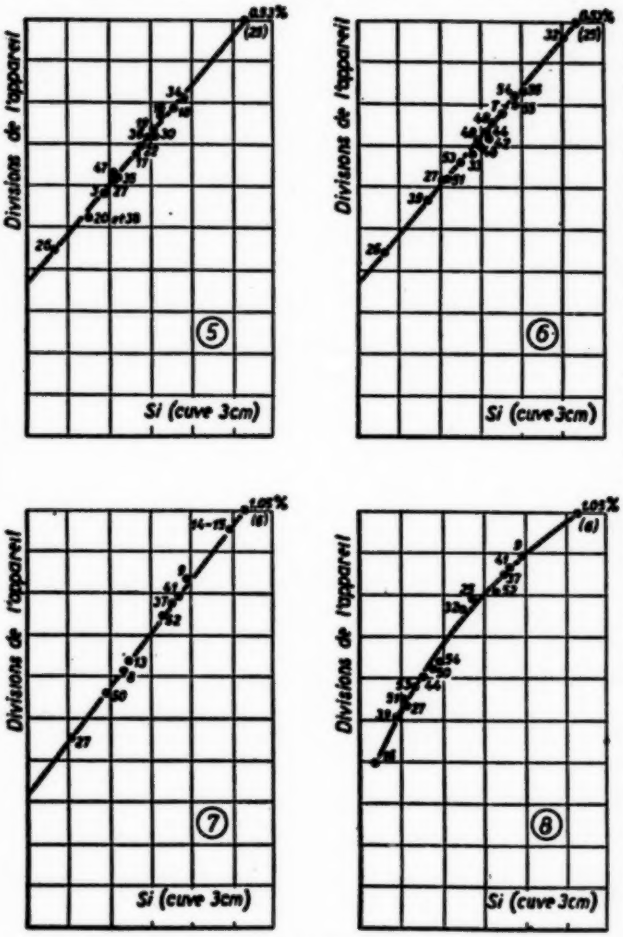


Planche II

La prise d'essai est de 0.2 g et l'attaque est faite par les réactifs indiqués en quantités doublées. Après attaque et oxydation perchlorique, on complète à 50 ml en fiole jaugée. Pour l'essai, une prise d'essai de 25 ml est traité par le sulfite* et le réactif molybdate-hydrazine et complétée à 100 ml après réaction colorée. Pour le témoin, on ajoute, aux 25 ml restants, 15 ml de la solution de sulfite et on complète à 100 ml.

Méthode photométrique des témoins variables. Cellule, césium, $\lambda = 0.62\ \mu$, cuves de 4 cm: T = 64 (correspondant à P = 0.045% pour un maximum 0.076% P).

L'autre méthode utilisée, celle de Bogatzki (courbe 12) a été appliquée sans modification[1].

Méthode des témoins variables, $\lambda = 0.46\ \mu$, cuves de 4 cm, cellule Sb. T = 73 (correspondant à P = 0.055% pour un maximum de 0.076% P).

La méthode de KATZ-PROCTOR se montre applicable aux aciers alliés.

Celle de BOGATZKI vaut surtout pour les aciers non alliés ou faiblement alliés et présente l'avantage de ne pas être influencée par l'arsenic: dans le cas d'aciers Cr-Ni par exemple, les résultats qu'elle fournit sont erronés, le témoin étant trop fortement coloré pour permettre des mesures photométriques convenables.

La méthode de BACON au phosphomolybdate réduit, ayant paru après achèvement de ce travail, n'a pas pu être employée[12].

Dosage du cuivre

La méthode que j'ai antérieurement décrite [14] pour le dosage du cuivre dans les

---

* Employé pour la réduction du métabisulfite frais.

Bibliographie p. 185/186.

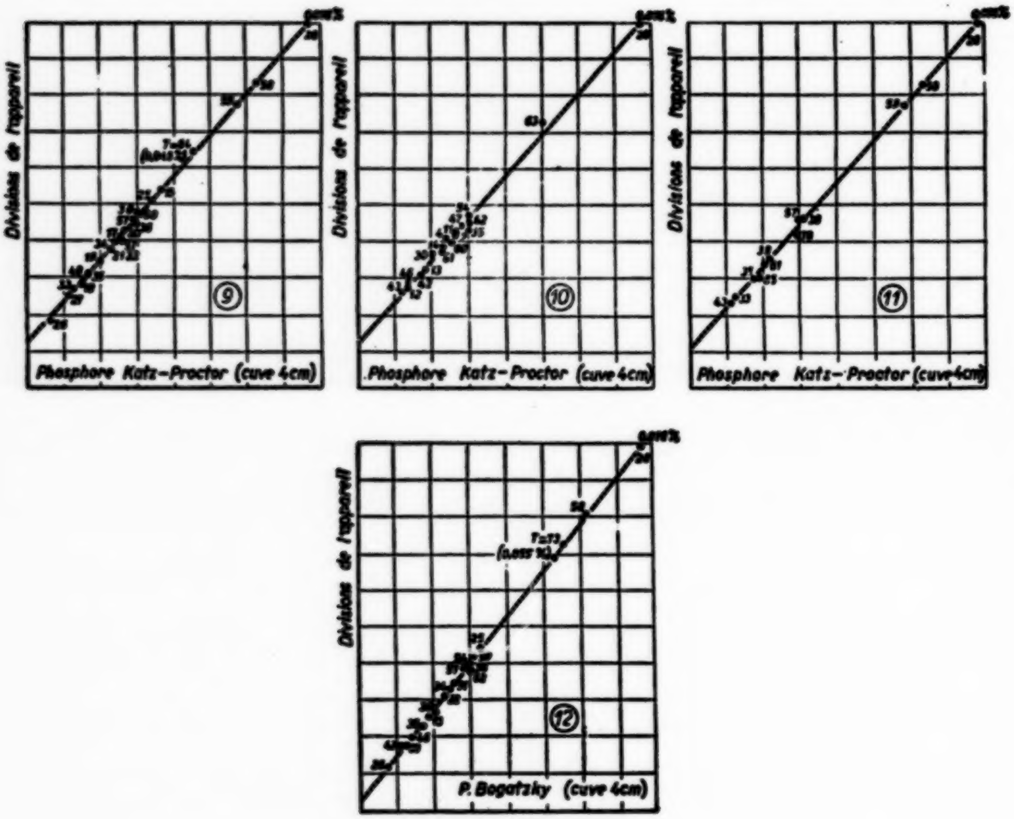


Planche III

aciers, au moyen du diéthyldithiocarbamate (D.D.C) ne permettait toutefois pas de faire cette détermination dans des aciers alliés au nickel, sans une séparation analytique préalable de ce dernier élément d'alliage.

Des travaux étrangers, portant sur une technique similaire, ont par ailleurs montré que, moyennant une légère modification de la technique opératoire, la mesure du cuivre était rendue indépendante de la présence éventuelle de nickel, et celà sans aucune séparation analytique préalable. Je me suis donc proposé de revoir la technique initialement indiquée, afin de rendre la mesure indépendante de la teneur éventuelle en nickel.

Principe. Le D.D.C donne, en milieu alcalin, avec de très faibles quantités d'ions Cu^{+2}, une coloration jaune, ou pour des quantités plus élevées, bien qu'encore limitées, un précipité se présentant sous la forme d'une opalescence brun-jaune.

De fortes concentrations en ions Fe^{+3} provoquent une coloration parasite; celle-ci est évitée si le milieu est préalablement rendu suffisamment alcalin ($pH > 9$ à 9.5) [15, 16, 17], en présence d'éléments complexants (citrates, tartrates).

Bibliographie p. 185/186.

L'ammoniaque est employée à cet effet dans la technique de HAYWOOD et WOOD[18], qui opère en milieu citrique-ammoniacal.

Avec le D.D.C, le nickel, élément d'alliage fréquent des aciers, donne, comme le cuivre, une coloration jaune-brun, bien que moins sensible pour des quantités du même ordre de grandeur en cuivre et en nickel.

L'on peut éliminer le nickel au moyen de la diméthylglyoxime et c'est ce procédé qui était initialement indiqué[1].

Toutefois si le milieu de la réaction est rendu suffisamment alcalin, cette opération devient inutile, le nickel ne donnant plus dans ces conditions la réaction colorée avec le D.D.C: selon DAVIS ET BACON[11] il suffit d'une concentration du milieu en ammoniaque quatre fois normale. Une méthode indiquée par Steele et Russell[17], et également mentionnée par SILVERMAN[19], sur la base de celle de HAYWOOD ET WOOD[18], fait application de ce principe.

Le pH du milieu citrique-ammoniacal est augmenté par addition d'un excès de 20 ou 30 ml d'ammoniaque (densité 0.88), suivant la teneur en nickel de l'acier à analyser: selon les auteurs de la méthode la coloration que donne cet élément d'alliage avec le D.D.C est ainsi annulée.

Les techniques évoquées[17, 18] opèrent la mesure spectrophotométrique sur le liquide aqueux lui-même, résultant de la réaction.

Différentes autres techniques extraient le complexe coloré, au moyen d'un solvant organique, généralement le tétrachlorure de carbone. En particulier, OVERSTON ET PARKER[16] montrent qu'en milieux riches en ammoniaque, l'extraction du complexe coloré par le tétrachlorure de carbone conduit à de bons résultats analytiques.

Or, des milieux témoins, préparés à partir de fer (exempt de cuivre), se montrent fortement colorés par eux-mêmes; les sels ferriques sont en outre très absorbants dans le violet, région du spectre où l'absorption du complexe du D.D.C et du cuivre est elle-même maximum. Il en résulte évidemment que les mesures absorptiométriques du complexe cuivrique sont, en présence de fer, notablement moins sensibles que celles que l'on ferait, en l'absence de fer. L'extraction du complexe cuivrique par un solvant a précisément pour effet d'éliminer la superposition de l'effet des sels ferriques.

Influence du nickel. Dans des séries d'essais, l'on fait varier les teneurs en nickel, en présence d'une quantité constante de cuivre, tout en respectant les conditions de concentration en ammoniaque des milieux, indiquées par les auteurs[17]. Il a été constaté que les colorations de tels milieux sont d'autant plus fortes (ainsi que leurs absorptions en lumière monochromatique: 460 mμ), que les quantités de nickel introduites sont plus élevées. Peu importante au-dessous de 5% de nickel (selon la technique de[17]), l'absorption due à celui-ci s'avère nette au delà de 5%.

L'extraction par le CCl_4, dans le milieu ammoniacal réalisé par cette technique, montre que, de même, la coloration du solvant est proportionnelle à la dose de nickel introduite.

Bibliographie p. 185/186.

Il résulte de ces observations que la mesure du cuivre dans un acier au nickel est faussée par la présence de cet élément d'alliage; les milieux ammoniacaux sont encore insuffisants pour annihiler la coloration du complexe du D.D.C et du nickel.

Milieu sodique-tartrique. La méthode de dosage du cuivre que j'ai antérieurement fait connaître[14] fait usage d'un milieu tartrique et sodique; la mesure de la coloration jaune-brun du complexe cuivrique du D.D.C se fait après extraction de celui-ci au moyen du CCl_4.

La coloration du complexe du nickel et du D.D.C est éliminée par une simple augmentation de la teneur en soude du milieu.

L'extraction au moyen du CCl_4 a été conservée. La courbe d'absorption du complexe cuivrique du D.D.C est indiquée par OVENSTON ET PARKER[16], le maximum d'absorption se situant, selon ces auteurs, aux environs de 436 mμ.

Le mode opératoire résultant de cette étude est indiqué en appendice.

Influence du nickel dans la méthode tartrique sodique proposée. Des prises d'essai de 0.05 g de fer pur sont attaquées selon le mode opératoire proposé; on ajoute des doses de cuivre variables (à l'aide d'une solution de sulfate de cuivre à 0.098 g/l $SO_4Cu.5H_2O$ dont 1 ml = 0.05% Cu pour la prise d'essai 0.05 g de fer), et des doses variables de nickel (à l'aide d'une solution de sulfate de nickel à 5.98 g/l $SO_4Ni.7H_2O$ dont 1 ml = 2.5% Ni pour la prise d'essai 0.05 g de fer). La technique indiquée en appendice est ensuite appliquée.

Le tableau ci-dessous, que concrétise la courbe 13 indique les lectures spectrophotométriques, pour des teneurs variables de cuivre, en l'absence de nickel.

Si de semblables gammes sont faites en présence de 7.5% ou 10% de nickel dans chacun des essais, les résultats observés se confondent avec ceux que donne le tableau indiqué.

De même, des séries d'essais sont faites, dans chacune desquelles les taux de cuivre sont constants (0.05%; 0.15%; 0.25%); la teneur en nickel varie de 0 à 10% dans chacune des trois séries, d'un essai à l'autre. Dans chacune de ces trois séries d'essais, le chiffre lu est toujours le même pour une même série; il n'est donc pas influencé par la teneur en nickel, mais il est caractéristique de la teneur en cuivre de la série considérée. Ce chiffre est celui qu'indique le tableau en face des teneurs en cuivre introduites (respectivement 25, 64 et 100 divisions de l'appareil).

TABLEAU I

GRADUATION DE L'APPAREIL

Cu%		Divisions
0.25	(70) ⟶	100
0.22		87
0.20		80
0.18		75
0.15		64
0.12		53
0.10		45
0.08		37
0.05		25

$T = 66 = 0.16\%$

Bibliographie p. 185/186.

De là il ressort que le nickel, dans la limite de teneur indiquée, n'influe pas sur le résultat de la mesure du cuivre, et la droite de dosage reste la même, qu'on soit ou non en présence de nickel ($<10\%$ Ni).

Dosage du cuivre dans les aciers. Les droites 14 à 17 comportent des exemples de dosage de cuivre dans des aciers de nuances très diverses (aciers non ou peu alliés, aciers à outils, inoxydables du type 18/8 etc...); les taux de cuivre de ces aciers étaient connus par de précédents dosages par différentes méthodes (méthode normalisée NF A.06.306, méthode pondérale à la salicylaldoxime[20], méthode volumétrique[21]).

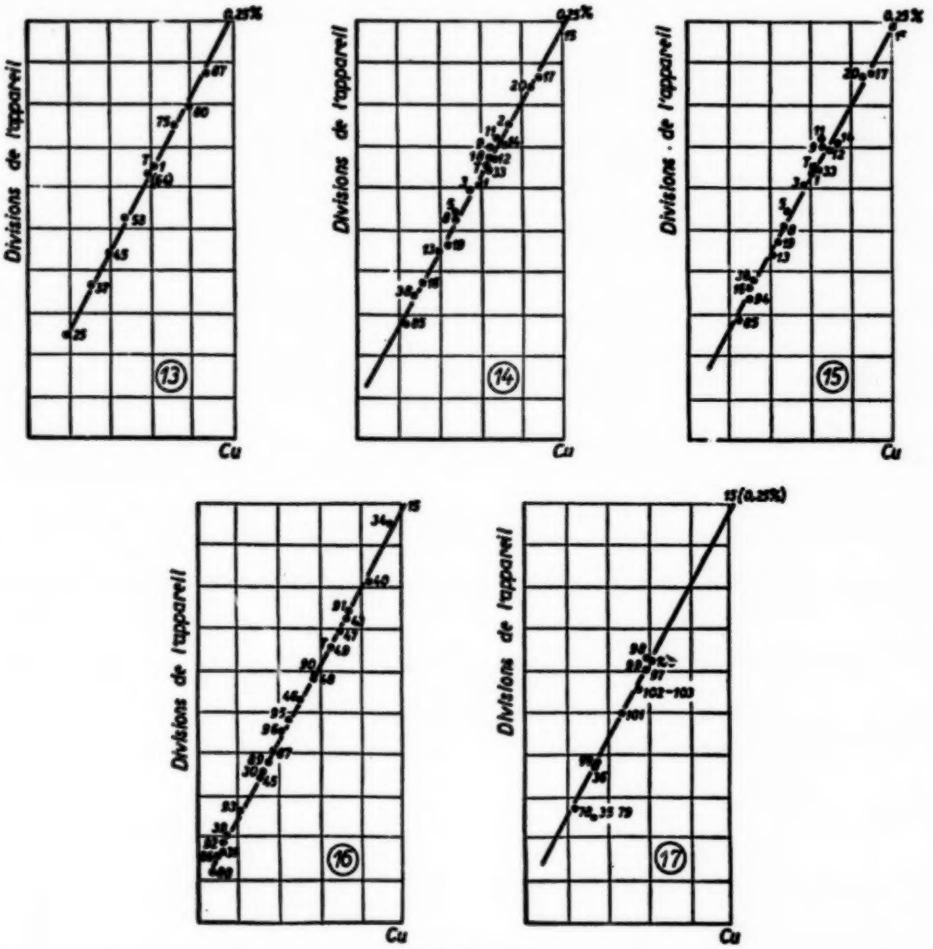


Planche IV

Les résultats portés sur les droites 14 à 17 sont obtenus par réglage du spectrophotomètre, soit au moyen du procédé de la tare optique ($T = 66$), la constante T étant déterminée au moyen de la droite de calibration 13; soit par réglage à 100 au

Bibliographie p. 185/186.

moven de l'acier No 15 titrant 0.25% Cu. La concordance entre l'un et l'autre mode de réglage est excellente.

Dosage du nickel

Deux méthodes s'adressant à des domaines différents ont été examinées. La première concerne le dosage du nickel à des teneurs atteignant 4%, dans des aciers nickel-chrome.

L'autre groupe de méthodes a trait à la détermination du nickel dans les aciers rapides contenant de petites quantités de nickel, de l'ordre de 0.3% au maximum, en la présence éventuelle de quantités très prépondérantes de cobalt.

Le dosage colorimétrique du nickel, en l'absence de cobalt, aux teneurs relativement élevées (atteignant 4% environ) est très classique; en principe la nickel, oxydé au stade tétravalent, donne avec la diméthylglyoxime une coloration rouge, dont l'intensité est mesurée au moyen du spectrophotomètre. Les divergences portent sur le choix de l'oxydant:

Iode (VAUGHAN[22]; DAVIS ET BACON[11]; MASSINON[9] etc....)
Brome (ADELT ET GRUENDLER[23]; OVENSTON ET PARKER[24]; HOOREMAN[*])
Persulfate d'ammonium (TER HAAR ET WESTERWELD[26]; MAYS[27][**]).

Méthode de VAUGHAN[22][***] (Oxydant employé: Iode).

Une droite d'étalonnage est tracée, au moyen d'essais préparés à l'aide d'une solution de sulfate de nickel (0.478 g/l $SO_4Ni.7H_2O$, soit 0.1 g/l Ni), dont on ajoute des volumes variables à des prises d'essais de 0.5 g de fer pur.

Celles-ci sont traitées selon la méthode de Vaughan. Du liquide d'attaque de 0.5 g de fer pur, complété à 200 ml, des parties aliquotes de 5 ml (et non 10 ml) sont prélevées, auxquelles on ajoute: 0—0.5—1—1.5 etc..... 5 ml de la solution de sulfate de nickel. Les essais ainsi préparés s'échelonnent jusqu'à Ni = 4%.

Réactifs ajoutés: 5 ml de la solution de citrate d'ammonium; 35 ml d'eau; 2.5 ml de liqueur $N/10$ d'iode et 10 ml de réactif ammoniacal de diméthylglyoxime. L'essai témoin unique est fait comme l'essai 0 (sans nickel), auquel on ajoute 10 ml d'ammoniaque en lieu et place du réactif diméthylglyoxime.

Mesures spectrophotométriques. Méthode du témoin unique.

$\lambda = 546$ mμ (cellule Sb), cuves de 1 cm; $T = 79$ (soit 3.1 % Ni) pour maximum 4% Ni (droite d'étalonnage: figure 18).

L'application de la technique de Vaughan, légèrement modifiée comme indiqué ci-dessus, à différents aciers, a donné les résultats portés dans les figures 19 et 20.

Méthode des témoins variables, mêmes réglages que ci-dessus, relativement à la courbe d'étalonnage.

Méthode utilisant le brome comme oxydant. Une technique comportant une attaque sulfurique-phosphorique-perchlorique destinée en particulier à la désagrégation des carbures éventuels et déjà utilisée dans le dosage du manganèse, a été mise au point; elle fait usage du brome comme oxydant; le mode opératoire est indiqué en appendice.

---

[*] Il a été montré par HOOREMAN[25] que le complexe de nickel peroxydé avec la diméthylglyoxime est en réalité formé de deux composés de compositions différentes, et de colorations quelque peu différentes également, ce qui impose des conditions opératoires bien définies.

[**] L'ensemble des données bibliographiques concernant ces procédés sont condensées dans la référence[1].

[***] Précis[1] p. 165. La technique opératoire indiquée ci-après fait envoi aux textes[1 ou 18 et 22].

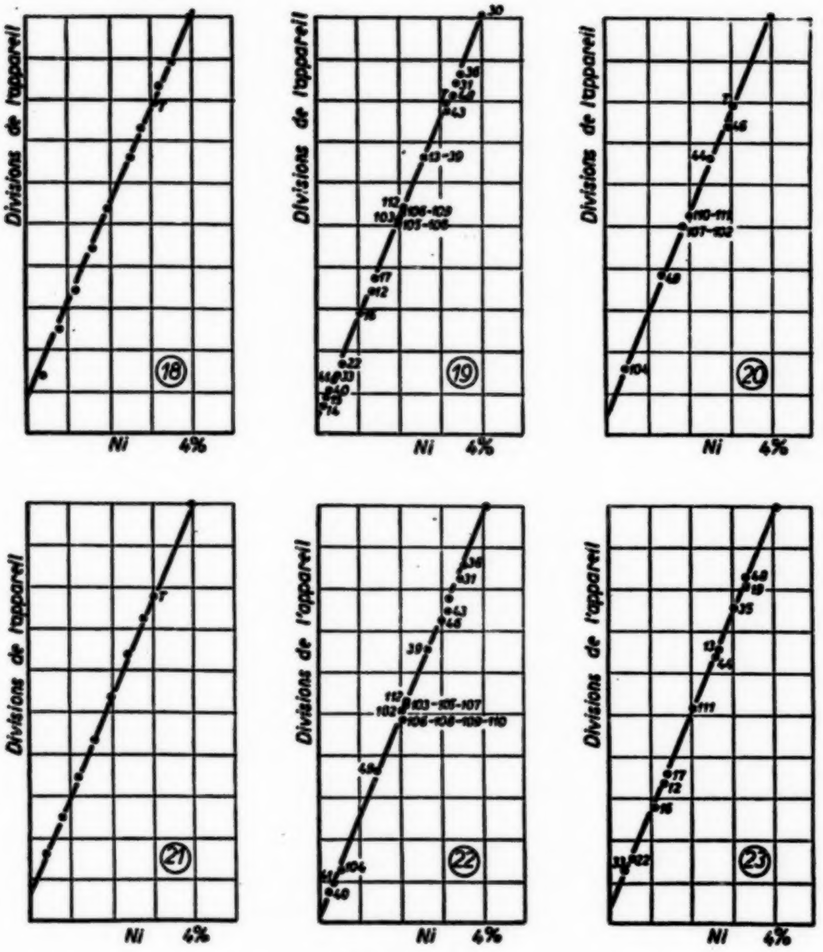


Planche V

La courbe d'étalonnage est tracée selon les indications données ci-dessus. Des prises d'essai de 0.5 g de fer sont attaquées et sont complétées à 200 ml; des parties de 5 ml de ce liquide sont prélevées et à chacune d'elles on ajoute de 0 à 5 ml de la solution de sulfate de nickel (0.1 g/l Ni).

La figure 21 représente la droite d'étalonnage et les figures 22 et 23 présentent des exemples d'application de la méthode à des aciers de compositions connues.

En présence de grandes quantités de cobalt, le dosage du nickel, lorsqu'il existe en faibles quantités, constitue une mesure difficile par les procédés classiques. Tel est en particulier le cas de diverses nuances d'aciers rapides.

Le problème peut être résolu entre autres par deux méthodes spectrophoto-

Bibliographie p. 185/186.

métriques, l'une, dont le principe est la coloration rouge du complexe de la diméthylglyoxime avec le nickel(IV), et l'autre, qui fait appel à la coloration que donne le nickel avec le diéthyldithiocarbamate.

L'une et l'autre méthodes ont été antérieurement publiées, et seules les droites de dosage obtenues en lumière monochromatique sont indiquées ici*.

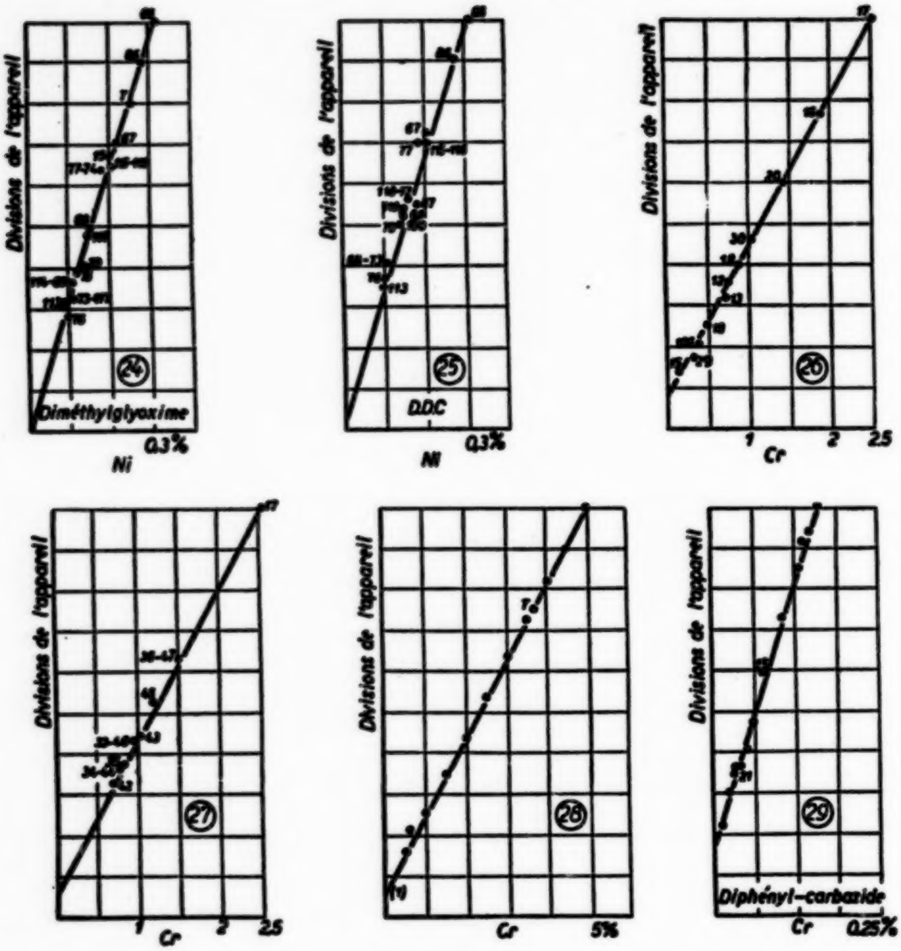


Planche VI

Méthode à la diméthylglyoxime (cas des aciers au cobalt). *Mesures spectrophotométriques*: méthode du témoin unique, celui-ci étant préparé à l'aide de 50 ml de la solution de citrate d'ammonium (B); 20 ml d'eau-bromée (C) et 5 ml de réactif diméthylglyoxime (D). Cuve de 3 cm, $\lambda = 546$ mμ (cellule Sb). $T = 80$ (soit 0.25% avec maximum 0.31% Ni) (Figure 24).

Méthode au diéthyldithiocarbamate. Méthode d'ALEXANDER, GODAR ET LINDE[28], cas des aciers au cobalt [*]. Méthode du témoin unique (préparé selon p. 172[1] § e p. 172, l'addition du nickel étant toutefois omise). Cuves de 2 cm; $\lambda = 425$ mμ (cellule Sb). $T = 70$ (soit Ni = 0.22% pour maximum 0.31% Ni) (Figure 25).

---

* Précis [1] p. 169-170. Il est fait renvoi à ces références pour les détails de technique.

Dosage du chrome

Le dosage spectrophotométrique du chrome, comme d'ailleurs celui de tout élément dosé directement dans le liquide d'attaque, doit faire intervenir le réglage au zéro du spectrophotomètre à l'aide d'un témoin pour chaque dosage, prenant place dans la cuve témoin de réglage, afin que soit compensée et corrigée la coloration de base due aux éléments d'alliage. Ce liquide témoin est donc, dans le cas du chrome, le liquide d'attaque où la coloration jaune de l'ion CrO_4^{-2} n'est pas développée.

Dans plusieurs techniques, ceci est obtenu au moyen de la réduction, par le sel de Mohr le plus souvent, d'un volume partiel du liquide où l'acide chromique a été préalablement formé.

Cette dernière façon d'opérer, d'ailleurs la seule possible lorsque l'attaque est faite en milieu oxydant, en particulier en présence d'acide perchlorique, ne paraît pas conduire à une coloration du témoin identique à celle qu'aurait le liquide d'attaque non oxydé; le réglage au zéro est en fait défectueux d'un échantillon d'acier à l'autre, et il apparaît une notable dispersion des résultats. Cette dispersion, d'ailleurs en rapport avec la réduction du témoin, qui paraît insuffisante, et non avec l'oxydation de l'essai lui-même, a été observée pour les techniques de Singers et Chambers[29] (méthode d'oxydation perchlorique), de Harrison et Storr[30] (au bromate).

La coloration du témoin, due en particulier au chrome Cr(III) et au nickel, nécessite donc le réglage au moyen d'un liquide non oxydé; à citer, à ce titre, le travail de Vredenburg et Sackter[31], qui sont parvenus à doser le chrome à l'état de sel de Cr(III) en présence même du nickel, mais qui montrent au surplus la difficulté de la séparation des bandes d'absorption du chrome(III) et du nickel, et qui doivent même faire appel à un filtre interférométrique pour isoler, sur un spectrophotomètre Beckman, une bande étroite à 585 mμ spécifique du Cr(III).

Afin d'obtenir un liquide témoin de coloration fixe, il est donc préférable de le prélever après attaque, et avant l'oxydation du Cr(VI), et la méthode de Vaughan qui permet aisément ce mode opératoire, donne des résultats satisfaisants (figures 26 et 27)[18-1].

La technique de Vaughan a toutefois subi les modifications de détail suivantes:

Filtration après attaque, et avant de compléter à 100 ml. Réduire le manganèse. en fin d'opération, non par l'urée et le nitrite de sodium, mais par le benzoate d'ammonium[**]. Le témoin de chaque essai est le liquide (complété à 100 ml en fiole jaugée de 100 ml) et non oxydé par le persulfate et le nitrate d'argent.

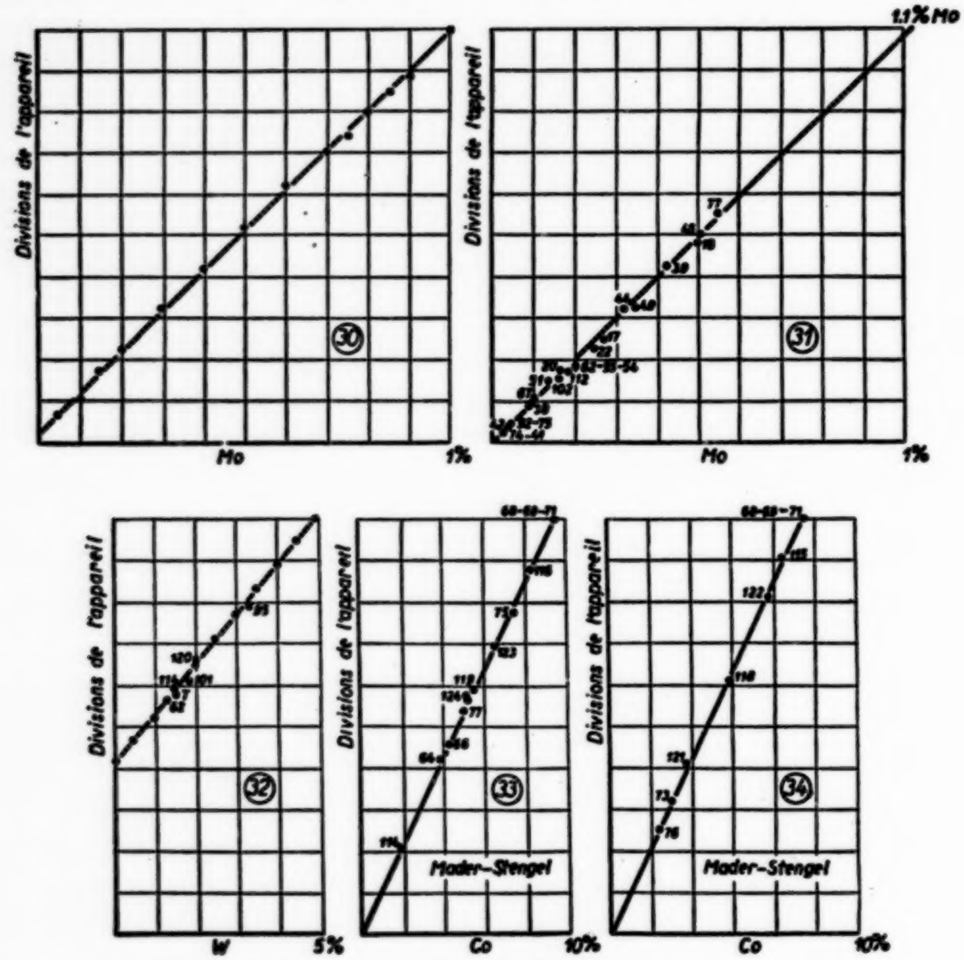
Mesures photométriques. $\lambda = 500$ mμ, cuves de 2, méthode des témoins variables ($T = 75 = 3.8\%$ Cr).

---

[*] Précis[1] p. 170-2.

[**] Précis[1] p. 196 et p. 180.

La droite de dosage a été obtenue au moyen de prises d'essai de fer pur, auquel on a ajouté des volumes variables d'une liqueur de bichromate de potassium à 2.8284 g/l dont 1 ml = 0.001 g Cr, la teneur atteignant au maximum 5% (Figure 28). *Mesures photométriques.* $\lambda = 500$ mμ. Cuves de 2, méthode du témoin unique, celui-ci étant constitué par l'essai exempt de chrome. $T = 75$ pour 3.8% Cr, maximum = 5%.



Pour 62, lire 68

Planche VII

Dosage du chrome par la méthode à la diphénylcarbazide. Cette méthode s'applique à la détermination des petites quantités de chrome, inférieures à 0.25%.

Le mode opératoire est celui de la micro-méthode de VAUGHAN*, légèrement modifié et décrit en appendice, les résultats étant résumés par la Figure 29.

Dosage du molybdène

Le dosage du molybdène au thiocyanate a été employé selon la méthode

---

* Précis[1] p. 198. Méthode utilisée en particulier par MASSINON[9].

ASTM, et la variante „acier au tungstène"; cette technique a été appliquée, pour plus de généralité, à toutes les nuances d'aciers, qu'ils contiennent ou non du tungstène, et pour des teneurs en molybdène atteignant 1%, la prise d'essai étant uniformément de 0.1 g*.

La courbe d'étalonnage est faite à l'aide d'une liqueur de molybdate de sodium, telle que 1 ml = 0.05 mg Mo, et dont on ajoute des volumes variables (de 0 à 20 ml) à des prises d'essai de 0.1 g de fer pur; la mesure est faite selon la technique définie ci-dessus.

La droite de dosage est identique, que l'on opère en l'absence ou en présence de tungstène. C'est ainsi que si l'on introduit, dans les essais d'une gamme d'étalonnage, une quantité importante de tungstène (soit 5 ml d'une solution de tungstate de sodium à 5.382 g/l dont 1 ml = 3% W pour la prise d'essai de 0.1 g, c'est-à-dire 15% de W de l'acier), la droite de dosage se confond avec celle qu'a donnée la gamme exempte de tungstène (Figure 30).

Cette même technique, appliquée indifféremment à des aciers exempts de tungstène ou en contenant, a donné les résultats que montre la figure 31.

Technique des mesures photométriques: Méthode du témoin unique. Cuve de réglage remplie d'acétate d'amyle. Cuves de 1 cm $\lambda = 546$ mμ (cellule Sb) $T = 75$ (soit Mo = 0.77% pour maximum 1.1%).

Dosage du tungstène

Le dosage colorimétrique du tungstène s'adresse plus particulièrement aux aciers contenant de petites quantités de cet élément d'alliage.

D'une étude systématique de la méthode au complexe jaune-vert thiocyanique du tungstène trivalent, il résulte que la courbe de dosage est une droite, jusqu'à 0.2 mg W environ (soit selon la technique indiquée, jusqu'à 5% W de l'acier), quantité au delà de laquelle les points ont tendance à s'infléchir vers l'axe des teneurs en tungstène.

La technique utilisée est celle d'Emery et Curtis[1, 32], qui fait usage comme réducteur du trichlorure de titane. Toutefois on a apporté à cette méthode une modification de détail destinée à la rendre d'exécution plus pratique, et portant sur les dilutions successives; le mode opératoire est indiqué en appendice. La droite de calibration est donnée dans la figure 32, avec les points de dosage du tungstène dans quelques aciers.

Dosage du cobalt

Méthode de Mader *et* Stengel[33] (à l'acétone) (teneurs ⩽ 10%).

Mesure photométrique. Photométrer après 30 min de repos suivant la préparation; méthode du témoin unique $\lambda = 640$ mμ (cellule Cs). Cuves de 3, témoin constitué par un mélange de 45 ml d'eau + 55 d'acétone (Figures 33 et 34).

Méthode au sel de nitroso-R[34] (teneurs ⩽ 1%).

La courbe d'étalonnage (Figure 35) est obtenue au moyen d'essais réalisés par addition d'une solution de sulfate de cobalt (à 0.2395 g/l $SO_4Co.7H_2O$) dont on ajoute 0-1-..... 10 ml à la prise d'essai (de 10 ml du liquide d'attaque) servant au dosage colorimétrique. Les mesures afférentes à 3 aciers ont été portées sur cette droite.

Mesures photométriques. Cuves de 1, méthode des témoins variables. $\lambda = 565$ mμ (cellule Sb).

---

* Précis[1] p. 214-215. Extraction faite à l'acétate d'amyle.

Dosage du titane

Le dosage du titane est fait par la méthode de séparation à l'acide para-hydroxyphénylarsinique. La prise d'acier à analyser est de 2 g.

La droite de dosage (Figure 36) résulte du mode opératoire de SIMPSON ET CHANDLEE, et de RICHTER[1].

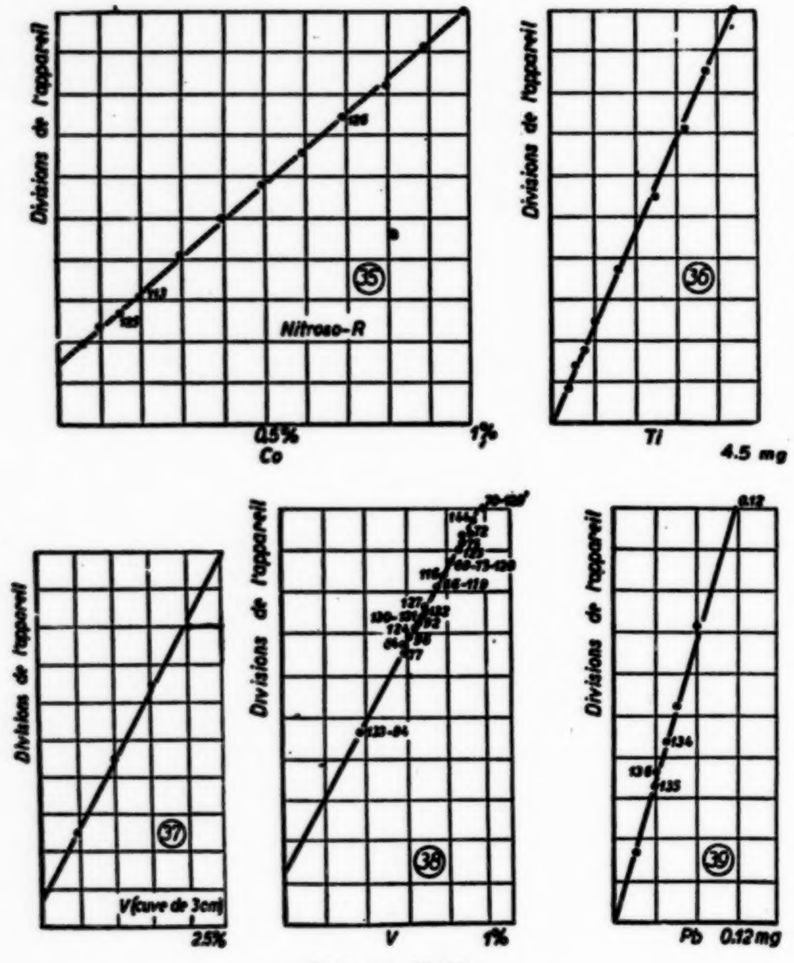


Planche VIII

Aux prises d'essai de fer pur, attaquées suivant le mode opératoire, ajouter 10-20-25-35 etc..... 150 ml de solution de TiO_2 dont 1 ml = 0.0006 g Ti. Après séparation par le réactif et fusion, les liquides de reprise sont complétés à 100 ml, au moyen d'acide sulfurique au 1/10; on en prélève des quantités de 5 ml, qui sont versées dans des fioles jaugées de 250 ml; ajouter 2 ml d'eau oxygénée à 10 vol. et compléter à 250 ml au moyen d'acide sulfurique au 1/10.

Les mesures portent donc sur au plus 4.5 mg de titane, correspondant à 4.5% Ti dans l'acier.

Bibliographie p. 185/186.

Mesures photométriques. Méthode du témoin unique, cuve de référence: acide sulfurique au 1/10. Cuves de 3 ou 4. $\lambda = 425$ mμ.

Remarque. Des essais faits à l'aide des quantités de titane identiques à celles qui ont été employées pour l'obtention de la droite (Figure 36) prises à partir de la solution de titane, traitées en l'absence de fer, directement par les réactifs (H_2O_2, SO_4H_2) et sans séparation par l'acide parahydroxyphénylarsinique, conduisent à une droite de dosage qui se superpose exactement à celle que l'on obtient dans l'analyse des aciers, et qui comporte par suite la séparation préalable du titane par ce réactif. Cette séparation et le mode opératoire afférent, sont donc irréprochables.

Dosage du vanadium par la méthode à l'acide pervanadique

Dans le cas de la présence du titane, la séparation de celui-ci est inutile, si l'on opère en lumière monochromatique.

Le titane, complexé par un fluorure, voit sa couleur ainsi atténuée. La longueur d'onde propice à la séparation sélective de la coloration jaune de l'acide pertitanique, et présentant le maximum d'absorption pour l'acide pervanadique, se situe à $\lambda = 478$ mμ.

On peut ainsi doser le vanadium en présence de quantité proportionnellement plus élevées de titane, selon le mode opératoire indiqué en appendice.

Toutefois, le chrome serait un élément d'alliage gênant par la coloration qu'il donne après oxydation, et qui devrait être éliminé.

Protocole des essais. Le vanadium et le titane sont introduits au moyen des solutions suivantes:

Solution de métavanadate d'ammonium à 1.17 g/l: dissoudre cette quantité de métavanadate d'ammonium dans 500 ml d'eau tiède, ajouter 10 ml d'acide nitrique (1.33) au demi, compléter au litre (10 ml de cette solution correspondant à 1% V pour la prise d'essai de 0.5 g).

Solution de titane à 0.834 g de TiO_2 par litre: fondre en creuset de platine cette quantité de TiO_2 avec 5 g de sulfate acide de potassium fondu, reprendre dans un bécher par 10 ml d'acide sulfurique pur et 20 ml d'eau *froide*, en brisant les blocs au moyen d'un agitateur; lorsque la solution est limpide, compléter au litre au moyen d'acide sulfurique (1.83) au demi (10 ml de cette solution correspondent à 1% de titane).

Les prises correspondent uniformément à 0.5 g de fer pur.

A six d'entre elles, on a ajouté des quantités de solution de vanadium correspondant à 0, 0.5%, etc..... jusqu'à 2.5% de vanadium.

A six essais identiques, on a ajouté 25 ml de la solution de titane: on a donc réalisé des essais correspondant à 2.5% de titane en présence de taux de vanadium, variant de 0 à 2.5% de vanadium.

Dans tous les cas, on opère selon le mode opératoire décrit en appendice.

On constate, d'après les résultats du Tableau II, que concrétise la courbe (37), que les chiffres obtenus sont identiques, qu'il y ait ou non du titane dans la liqueur.

Bibliographie p. 185/186.

A noter que la quantité de titane choisie est particulièrement élevée, et que la difficulté de cet essai est beaucoup plus considérable que celle qu'on peut rencontrer dans les cas pratiques; les nuances d'aciers, et surtout de fontes, contenant vanadium et titane, sont loin de présenter de tels taux en ce dernier élément.

TABLEAU II

V	Ti = 0	Ti = 2.5%
0	3	3
5	25	25.5
10	45.5	45.5
15	65.5	65.5
20	82	80
25	100	100

Dosage du vanadium au phospho-vanado-tungstate

Le principe du dosage du vanadium utilisant la coloration jaune du complexe phospho-vanado-tungstique présente sur la méthode à l'acide pervanadique, l'avantage d'éviter la séparation du chrome. Celui-ci est en effet maintenu à l'état de sel de chrome(III), et par suite ne gêne pas la mesure photométrique du complexe vanadique.

La technique utilisée est celle de Lennard[35], moyennant une modification portant sur l'attaque, et rendue nécessaire en vue de l'obtention du témoin utilisé dans la mesure photométrique.

Le mode opératoire adopté est indiqué en appendice (Figure 38).

Dosage du plomb, méthode à la dithizone

La méthode à la dithizone a été appliquée selon la technique antérieurement publiée *.

La gamme est obtenue à l'aide de 7 prises d'essai de 0.025 g de fer pur, auquel on ajoute 0.1, etc.... 6 ml de solution de plomb à 1 ml = 0.02 mg Pb. Le mode opératoire est appliqué à partir de ces prises d'essai. Avec cette gamme le dosage du plomb a été fait pour trois aciers de teneur connue en plomb (Figure 39).

Mesures photométriques. Cuves de 1 cm, méthode du témoin unique $\lambda = 522$ mμ, témoin constitué par l'essai à blanc (exemple de plomb).

Cuves de 1 cm; $T = 61$ (0.07 mg Pb = 0.28% pour un maximum de 0.48% Pb).

APPENDICE

MODE D'UTILISATION DU SPECTROPHOTOMÈTRE

1. *Deux possibilités se présentent dès l'abord*

a) L'absorption du liquide de base (témoin où la coloration n'a pas été développée) varie d'une détermination à l'autre. Toute mesure doit dès lors être faite, après mise au zéro de l'appareil sur le témoin. Cette méthode sera appelée „méthode des témoins variables". Ce sera, par exemple, le cas du dosage du manganèse, du silicium, du phosphore, dans des aciers, éventuellement alliés, et dont le milieu d'attaque présente une coloration de base, ou de fond, qui se superpose à celle de l'ion permanganique. Cette coloration parasite peut exercer une absorption additionnelle sur la radiation monochromatique employée, celle-ci correspondant en principe au maximum d'absorption de la coloration à mesurer (celle de l'acide permanganique); cette absorption parasite est corrigée par mise au zéro de l'appareil sur la cuve témoin contenant le liquide de base, dans lequel la coloration de l'ion permanganique n'aura pas été développée.

---

* Précis[1] p. 489.

b) Le liquide témoin est toujours le même, dans tous les essais. Toute mesure sera faite après mise au zéro sur la cuve d'essai elle-même, la cuve témoin servant de repère de stabilité du zéro. Cette méthode sera dite „méthode du témoin unique". Tel sera le cas général où les liquides de base sont incolores, par exemple celui du dosage du cuivre dans les aciers par la méthode au diéthyldithiocarbamate, après extraction au tétrachlorure de carbone: les mesures se font alors par rapport à la cuve témoin contenant du tétrachlorure pur.

Dans l'un et l'autre cas, le liquide de la cuve d'essai doit présenter un maximum de densité optique de 1, égale au maximum de densité optique du coin. L'épaisseur de la cuve contenant le liquide de coloration maximum admis pour les dosages doit être choisie de manière à ce que la lecture sur la graduation de l'appareil soit située entre 50 et 100 divisions (densité optique de 1/2 à 1); condition facile à satisfaire, vu la possibilité d'employer des cuves d'épaisseur variable.

On suppose dans ce qui suit l'appareil réglé pour donner la radiation de longueur d'onde appropriée.

2. *Méthode des témoins variables*

a) Les cuves sont remplies du même liquide (solvant). Régler (au moyen de la vis V_1) l'appareil au zéro du galvanomètre sur la cuve témoin (1) (Aiguille *A* au zéro, vis *V* dévissée (toujours bloquer la vis *v* avant d'agir sur la commande *V*). Passer la cuve d'essai (2), et lire (rotation du bouton *B* pour ramener le galvanomètre au zéro) sur la graduation la déviation de la cuve d'essai, soit O_1 divisions.

Choisir la cuve d'essai (2), d'absorption plus forte que celle de la cuve témoin (1): en passant la cuve d'essai (2), le galvanomètre doit dévier à gauche, et on le ramène au zéro en tournant le bouton *B*; si le galvanomètre dévie à droite, cette lecture de O_1 est impossible, et il faut inverser les cuves dans le porte-cuves et reprendre le réglage.

b) Remplir la cuve d'essai (2) du liquide présentant le maximum de coloration admissible dans le dosage considéré. Ramener l'aiguille *A* au zéro. Maintenir l'appareil réglé au zéro du galvanomètre sur la cuve témoin (1), au moyen de la vis V_1. Passer la cuve d'essai (2) et lire la déviation (bouton *B*) nécessaire pour ramener le galvanomètre au zéro. Cet étalonnage peut être répété autant de fois et sur autant d'essais différents qu'on le désire, afin de bien déterminer ce maximum. Soit *X* divisions l'indication de l'aiguille *A*. A partir de la division *X*, en bloquant la vis *v* et en tournant la vis *V*, l'aiguille est amenée sur le 100 de la graduation. Libérer *v*.

c) Remplir la cuve d'essai (2) du liquide de référence (solvant, eau, etc.....) identique à celui de la cuve témoin (1); ramener par le bouton *B* l'aguille *A* au zéro de la graduation, et régler le galvanomètre au zéro sur la cuve témoin (1) au moyen de la vis V_1; faire passer la cuve d'essai (2), et lire (bouton B) la nouvelle déviation du témoin(1), soit O_2.

L'appareil ainsi réglé, la courbe, ou la droite, de dosage s'appuie sur le point ayant pour abscisse le taux pour cent du maximum considéré (Max.%); et pour ordonnée 100. Cette courbe ne passe pas par l'origine, mais en principe par le point d'abscisse zéro et d'ordonnée O_2.

d) L'appareil ainsi réglé, il suffit de passer les différents liquides (témoins et essais) pour tracer la courbe de dosage (taux % = f (déviation)) ou pour faire les

Bibliographie p. 185/186.

dosages. La courbe est une droite en coordonnées millimétrique, si le phénomène suit la loi de LAMBERT-BEER, le coin étant en effet logarithmique.

Pour exposer l'intérêt du dispositif de sensibilité variable soit l'exemple du dosage du manganèse dans des aciers ou des fontes. Soit à doser cet élément à des teneurs de 0 à 0.5%: la réaction étant faite, et l'épaisseur de cuve étant choisie (e centimètres), la déviation lue, pour une teneur de 0.5% (max.%) est de 66.5 par exemple (vis *V* dévissée). Par suite, tous les dosages ultérieurs vont donner des déviations, sur la graduation de l'appareil, qui vont s'échelonner de O_1 à 66.5. En amenant, par la manœuvre indiquée ci-dessus, l'aiguille à 100, tous les dosages seront mesurés par des déviations comprises entre O_2 (très proche du zéro) et 100. Cette manœuvre a donc pour effet de „dilater" les graduations de l'appareil d'un tiers, ou, si l'on préfère, d'augmenter d'un tiers la sensibilité de l'appareil (66.5 à 100). A remarquer que cette opération n'a pas modifié le zéro de l'appareil: après action sur la vis *V*, la cuve témoin (1) donne en effet toujours zéro, mais la cuve d'essai (2) donne 100 pour le maximum considéré.

Par raison de sécurité, la variation de la densité optique dans cette manœuvre est limitée à un demi par construction, c'est-à-dire que l'on peut amener l'aiguille de 50 à 100, mais non à partir d'une division inférieure à 50.

C'est pourquoi la tare optique, dont on verra l'utilité ci-dessous, a été choisie égale à 1/2.

A remarquer également que, dans l'exemple choisi ci-dessus, l'on n'aurait pas pu, du moins en général, augmenter la sensibilité du dosage en utilisant des cuves d'épaisseur plus grande (soit e + 1 cm): la densité optique de la lame du liquide d'essai aurait alors dépassé un, et, l'aiguille *A* étant amenée à la division 100, le zéro du galvanomètre ne serait pas atteint. Il est donc bien nécessaire d'opérer comme indiqué ci-dessus.

Un tel mode de réglage conduit donc à une courbe passant par le point d'abscisse max.% et d'ordonnée 100. Si la loi de LAMBERT-BEER s'applique, il faut déterminer un autre point de la courbe, au moyen d'un essai à teneur connue, afin de vérifier que le pied de la droite est $x = O$, $y = O_2$.

e) On remarque que la droite de dosage est ainsi définie par le point $x =$ Max. %, $y = 100$. Cette droite est valable, pour tous les dosages faits par le mode opératoire même qui a servi à l'établir. Si l'appareil est ultérieurement déréglé (par action sur la vis *V*, pour des dosages différents), les témoins pour la détermination du maximum seront à refaire; si par exemple, pour une détermination soigneuse de ce maximum on a fait un grand nombre d'essais témoins et de lectures, il ne saurait être question de refaire tous ces essais à l'occasion de chaque série de dosage. C'est pour fixer une fois pour toutes ce maximum que la *tare optique T* a été disposée.

Dans les opérations précédentes, on a déterminé une moyenne des lectures à l'aide d'un grand nombre d'essais correspondant au maximum à doser (par exemple Mn = 0.5% et 66.5 divisions). De cette division (66.5), au moyen de la commande *V*, vis *v* bloquée, on a passé à 100 sur la graduation de l'appareil. Celui-ci est bien réglé, sur le zéro par le témoin (1), et sur le 100 par l'essai maximum, dans la cuve d'essai (2) (les 100 divisions mesurent, dans notre exemple: 0.5% Mn). Libérer la vis *v*.

Remplir la cuve d'essai (2) du même liquide de référence qui remplit la cuve témoin (1) (eau par exemple). L'appareil étant toujours réglé au zéro sur la cuve témoin (par V_1, aiguille *A* au zéro), et sans avoir touché à la sensibilité (vis *V*), faire passer la cuve d'essai (2), abaisser la tare optique T et lire l'absorption (vis *B*) nécessaire pour ramener le galvanomètre au zéro. Soit *T* divisions indiquées par l'aiguille *A*. La lecture *T* divisions mesure donc l'absorption que présenterait un liquide absorbant, disposé dans la cuve d'essai (2), et qui (en l'absence de la tare *T*) présenterait une densité optique qui serait égale à celle de la tare optique. L'appareil étant bien entendu réglé à 100 divisions sur le maximum, *T* est donc une constante qui dépend du mode opératoire, de la concentration du maximum choisi; elle est à déterminer une fois pour toutes lors de l'étude et de la mise au point du procédé analytique. Cette constante *T* est une densité optique: c'est celle d'un liquide fictif remplissant la cuve d'essai; elle dépend de l'épaisseur de la cuve, qui doit donc être soigneusement calibrée par construction, mais non de l'absorption propre du verre de cette cuve.

f) Pour régler l'appareil ultérieurement, remplir les cuves témoin (1) d'essai (2) au moyen du même liquide de référence; régler l'appareil au zéro sur la cuve témoin (1) (par le bouton V_1, l'aiguille A étant au zéro sur la graduation). Passer la cuve d'essai (2) et abaisser la tare optique T. Lire la déviation correspondante de l'aiguille A (sur la graduation, en agissant sur le bouton B); soit t la graduation, qui peut être quelconque. Bloquer la vis v, et, au moyen du bouton V, faire venir l'aiguille A de la division t à la division T, précédemment déterminée, et indiquée par le mode opératoire.

L'appareil se trouve ainsi réglé automatiquement à 100 sur le maximum de la teneur à mesurer.

Passer ensuite un essai témoin fixant le pied de la droite de dosage, et les liquides des dosages à effectuer (faire le zéro sur la cuve témoin (aiguille A au zéro) et lire les déviations des essais).

Le tableau suivant résume l'ensemble des opérations.

ÉTALONNAGE

O sur cuve témoin (1) O_1 sur cuve d'essai (2)	O sur témoin (1) O_1 sur cuve d'essai (2) + X sur max.	aller à 100	O témoin (1) O_2 cuve d'essai (2) + tare optique T	lire T

RÉGLAGE

O cuve témoin (1) O_1 cuve d'essai (2) + tare optique T	lire t → aller à T. Résultat:	O cuve témoin (1) O_2 cuve d'essai (2) + T

3. *Méthode du témoin unique*

Le liquide témoin est toujours le même pour tous les dosages; ce mode opératoire a pour avantage de faire passer la droite par deux points fixes: l'origine et le point max. % ; $y = 100$.

a) Remplir les cuves témoin (1) et d'essai (2) du même liquide de référence (solvant). Faire passer la cuve d'essai (2), et régler au zéro sur cette cuve d'essai (2) (par le bouton V_1, le bouton B et l'aiguille A étant au zéro de la graduation, V dévissée). Faire passer la cuve témoin (1) et lire sur la graduation (bouton B, aiguille A) l'absorption propre de la cuve d'essai, soit O_1. On aura eu soin de choisir comme cuve d'essai la cuve de moindre absorption; le galvanomètre devant dévier à gauche lorsqu'on passe la cuve témoin (1).

b) Remplir la cuve d'essai (2) du liquide le plus coloré (maximum de teneur des dosages); régler le zéro de l'appareil toujours à O_1 sur la cuve témoin (1): amener par le bouton B l'aiguille sur la division O_1, et amener le galvanomètre au zéro au moyen du bouton V_1. Faire passer la cuve d'essai (2) contenant l'essai maximum; lire la déviation X sur la graduation (par le bouton B). Cet essai peut être répété au moyen d'un grand nombre de fois, de manière à obtenir une moyenne. Bloquer la vis v, et au moyen du bouton V amener l'aiguille A de la division X à la division 100. Libérer v.

c) Remplir la cuve d'essai (2) du solvant de référence, la faire passer et régler au zéro (amener A au zéro de la graduation au moyen du bouton B, régler au zéro du galvanomètre au moyen de V_1). Passer la cuve témoin (1) et mesurer (sans toucher au bouton V_1), la déviation de l'aiguille A au moyen du bouton B, de manière à ramener le galvanomètre au zéro; soit O_2 la nouvelle déviation du témoin $(O_2 \geqslant O_1)$. Passer à nouveau dans la cuve d'essai (2) le liquide de coloration maximum, et parfaire si besoin le réglage à 100 (vis v et vis V).

La courbe de dosage passe donc par l'origine et par le point x = max. %, $y = 100$.

d) L'appareil ainsi réglé, la cuve d'essai (2) et la cuve témoin (1) étant remplies du liquide de référence, la cuve d'essai (1) étant en position dans le faisceau lumineux, ramener le galvanomètre au zéro, abaisser la tare optique T, et lire la déviation de l'aiguille A commandée par la bouton B; soit T l'indication lue.

e) Pour les réglages ultérieurs, les deux cuves étant remplies du même liquide de référence, régler au zéro au moyen du bouton V_1 sur la cuve d'essai (2) (V dévissé, aiguille A au zéro de la graduation). Passer la cuve témoin (1) et lire la déviation O_1 (bouton B, aiguille A) nécessaire pour ramener le galvanomètre au zéro. La cuve d'essai (2) étant amenée dans le faisceau, abaisser la tare optique T; on lit, par action sur le bouton B, une division quelconque t, indiquée par l'aiguille A. Bloquer la vis v, et au moyen du bouton V, amener l'aiguille A de la division t à la division T de la graduation. Libérer v.

L'appareil ainsi réglé, enlever la tare optique, faire passer la cuve d'essai (2) remplie du liquide de référence, régler au zéro du galvanomètre (au moyen du bouton V_1), l'aiguille A étant au zéro de la graduation; faire passer la cuve témoin (1) et mesurer par la commande B, l'absorption (O_2) de la cuve témoin. Si l'on désire vérifier le réglage, faire passer la cuve d'essai (2), abaisser la tare optique, vérifier que le réglage vient en T (l'y ramener par la manœuvre des vis v et V); enlever la tare optique, régler au zéro par V_1 sur la cuve d'essai (2) (aiguille A au zéro); faire passer la cuve d'essai; on mesure ainsi O_2 qui servira dans tous les dosages de la série.

Pour tous les dosages ultérieurs, faire passer la cuve témoin (1), garnie du liquide de référence, dans le faisceau, amener l'aiguille A à la division O_2 de la graduation (par le bouton B) et ramener le galvanomètre au zéro (bouton V_1). Faire passer les essais à mesurer et lire la déviation imposée à l'aiguille A pour ramener le galvanomètre au zéro.

Le tableau suivant schématise ce réglage.

ÉTALONNAGE

O_1 cuve témoin (1) | O_1 cuve témoin (1) | → aller à 100 | O_2 cuve témoin (1) (appareil à 100)
O cuve d'essai (2) | X cuve d'essai (2) avec max. % | | O cuve d'essai (2)

| O_2 cuve témoin (1) } lire T
| O cuve d'essai (2) + tare optique T }

RÉGLAGE

O_1 cuve témoin (1) | O_1 cuve témoin (1) } lire t → aller à T. Résultat:
O cuve d'essai (2) | O cuve d'essai (2) + tare optique T }

{ O_2 cuve témoin (1)
{ O cuve d'essai (2)

Bibliographie p. 185/186.

4. *Tracé des courbes d'absorption*

L'appareil permet le tracé des courbes d'absorption en fonction de la longueur d'onde. En opérant point par point, pour chaque longueur d'onde choisie régler l'appareil au zéro sur cuve témoin (1) contenant le liquide témoin, et mesurer l'absorption de la cuve d'essai (2) contenant le liquide coloré.

DOSAGE DU MANGANÈSE

Mode opératoire. Prise d'essai: 0.500 g.

Attaque (en erlens 250) par: 50 ml d'eau, 5 ml d'acide sulfurique (1.83) et 10 ml d'acide phosphorique (1.71). Après attaque, ajouter 1 g de nitrate de sodium. Ajouter 20 ml d'acide perchlorique (1.61). Évaporer jusqu'à départ des fumées blanches perchloriques, maintenir à cette température quelques minutes. Après refroidissement, reprendre par 50 ml d'eau, faire bouillir; faire passer en fioles jaugées de 250 ml et compléter à ce volume.

Essai. Prélever 25 ml du liquide (de la fiole jaugée de 250 ml) (en erlens 250). Ajouter: 25 ml d'eau, 10 ml de solution d'acide phosphorique (65 ml d'acide phosphorique (1.7) + eau q.s.p. 100 ml), 10 ml de solution de persulfate d'ammonium (100 g/1).

Porter à l'ébullition dix minutes.

Ajouter 0.3 g de periodate de potassium, maintenir l'ébullition trois minutes, et maintenir à 90° environ pendant dix minutes. Refroidir et compléter à 100 ml en fiole jaugée. Dans le milieu ainsi obtenu aucune précipitation de perchlorate de potassium n'apparaît.

Témoin. Prélever 25 ml du liquide (de la fiole jaugée de 250 ml) (en erlens 250). Ajouter 25 ml d'eau, 2 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique (1.18), et porter à l'ébullition quelques minutes. Le manganèse, partiellement oxydé lors de l'attaque (le liquide d'attaque est rosé si la dose de manganèse est notable) est ainsi réduit. Compléter à 100 ml. Photomètre en $\lambda = 5460$ mμ (raie verte du mercure), cellule Sb.

Méthode des témoins variables. Cuves de 4 cm. $T = 80$ (correspondant à Mn =0.48%) ou de 5 cm $T = 74$ pour maximum de 0.60 % Mn.

DOSAGE DU SILICIUM

Technique de Vaughan. *Mode opératoire.* Prise d'essai 0.5 g.

Attaque par 70 ml d'acide sulfurique (50 ml/l); oxyder par 15 ml de solution de permanganate de potassium (30 g/l). Ébullition 2 à 3 min. Réduire l'excès d'oxydant par quelques gouttes d'eau oxygénée (100 volumes). Porter à l'ébullition. Compléter à 250 ml en fiole jaugée.

Prélever deux parties aliquotes de 20 ml de ce liquide, les recevoir dans deux fioles jaugées de 500 ml.

Essai. A l'une, ajouter 10 ml de solution de molybdate d'ammonium (50 g/l), laisser reposer 5 min. Ajouter 50 ml d'acide sulfurique (solution à 300 ml d'acide de d = 1.83, par litre), et 10 ml de solution de chlorure stanneux (5g de ce sel dissous dans 6 ml d'acide chlorhydrique (1.18), compléter à 500 ml avec de l'eau). Laisser reposer 15 mm après avoir complété à 500 ml avec de l'eau.

Témoin. A l'autre, ajouter 50 ml d'acide sulfurique (300 ml/l); 10 ml de solution de molybdate d'ammonium (50 g/l) et 10 ml de la solution de chlorure stanneux. Compléter à 500 ml avec de l'eau. Repos 15 min.

Après ce temps, mesure au spectrophotomètre $\lambda = 600$ mμ (cellule Cs).

Méthode des témoins variables, cuves de 3. $T = 80$ pour maximum 0.53%.

DOSAGE DU CUIVRE

1. *Prise d'essai:* 0.05 g.
2. *Attaque:* 8 ml du réactif (acide sulfurique (1.83): 160 ml; acide phosphorique

Bibliographie p. 185/186.

(1.7): 80 ml eau q.s.p. 1000 ml). Oxyder par 2.5 ml d'acide perchlorique (1.6). Chauffer jusqu' à émission des fumées blanches perchloriques.

3. Reprendre par 20 ml d'eau. Transvaser dans un erlen (200 environ). Ajouter 5 ml de solution d'acide tartrique au 1/2. Neutraliser par la soude (400 g/l) ajoutée goutte à goutte, le terme étant indiqué par la disparition du précipité d'abord formé, et verser 15 ml de soude (400 g/l) en excès. Ajouter de l'eau de manière à diluer à 80 ml environ.

4. Transvaser dans une ampoule à décantation (de 250 ml environ), joindre les eaux de lavage de l'erlen, afin que le volume du liquide soit de 100 ml environ*, et ajouter 2.5 ml de réactif (solution aqueuse de diéthyldithiocarbamate à 2 g/l). Extraire 2 à 3 fois au moyen de tétrachlorure de carbone, que l'on reçoit dans une fiole jaugée de 50 ml; compléter à ce volume à l'aide de ce solvant.

5. Mesurer au spectrophotomètre; cuves de 2 cm; méthode du témoin unique, cuve témoin remplie de tétrachlorure.

$$\lambda = 460 \text{ m}\mu \text{ (cellule Sb)}; \; T = 66 \text{ pour Cu} = 0.25\%$$

La coloration est stable pendant plusieurs heures, les essais étant conservés à l'obscurité.

DOSAGE DU NICKEL

Oxydation par l'eau bromée.

Prise d'essai: 0.5 g.

Attaque identique à celle du dosage du manganèse, par les acides sulfurique et perchlorique, le nitrate de sodium et l'acide perchlorique.

Compléter à 200 ml après attaque.

Prises d'essai: 5 ml, que l'on reçoit dans deux fioles jaugées de 100 ml.

Témoin. Ajouter: 25 ml d'eau, 5 ml de solution de citrate d'ammonium (500 ml d'ammoniaque (0.925) et 500 g d'acide citrique, par litre), 2.5 ml d'eau bromée (5 ml de brome et 20 g de bromure de potassium, par litre), laisser reposer 10 min environ, et ajouter goutte à goutte de l'ammoniaque (0.925 au 1/2) jusqu' à décoloration du brome; ajouter un excès de 10 ml d'ammoniaque au 1/2. Compléter à 100 ml.

Essai. Ajouter: 25 ml d'eau, 5 ml de la solution de citrate d'ammonium, 2.5 ml d'eau bromée, de l'ammoniaque au demi jusqu'à décoloration et 10 ml de réactif diméthylglyoxime (1 g de diméthylglyoxime dissous dans 500 ml d'ammoniaque (0.925), compléter au litre par de l'eau). Compléter à 100 ml avec de l'eau.

Réglages du spectrophotomètre identique à ceux de la méthode de VAUGHAN $T = 78$ (soit 3.1 % Ni) pour maximum de nickel = 4%.

DOSAGE DU CHROME

Cr $\leqslant$ 0.25%, méthode à la diphénylcarbazide (technique opératoire du Centre Technique des Industries de la Fonderie).

Réactif à la diphénylcarbazide. Dissoudre 1 g de diphénylcarbazide dans 75 ml d'alcool éthylique à 95, ajouter 6 gouttes d'acide sulfurique (1.83) et compléter à 100 ml avec de l'alcool.

Mode opératoire

Prise d'essai: 1 g.

Attaque (bécher 250, forme haute) par 60 ml d'acide sulfurique (1.83) à 20% (couvrir d'un verre de montre).

Après attaque, ajouter goutte à goutte de l'acide nitrique (1.33) en quantité juste suffisante pour oxyder le fer. Porter à l'ébullition, et maintenir à cette température jusqu'à disparition complète des vapeurs nitreuses; diluer par 100 ml d'eau, et compléter, après refroidissement, à 250 ml, en fiole jaugée, agiter.

---

* Le milieu ainsi réalisé présente une alcalinité 1.5 *N*, ainsi qu'il a été constaté par titrage alcalimétrique.

Bibliographie p. 185/186.

Filtrer sur filtre sec, et prélever du filtrat 50 ml, que l'on reçoit dans un bécher (250). Porter à l'ébullition et ajouter goutte à goutte de la solution de permanganate de potassium (25 g/l) jusqu'à coloration rose. Poursuivre l'ébullition pendant 5 minutes. Refroidir légèrement et ajouter, en mince filet, 35 ml de solution de soude (à 250 g/l), puis 1 g de peroxyde de sodium. Porter à douce ébullition 10 minutes en couvrant d'un verre de montre (éviter l'évaporation excessive, et les soubresauts).

Refroidir, transvaser en fiole jaugée de 100 ml, compléter à ce volume.

Agiter, filtrer sur filtre sec et prélever 50 ml du filtrat, que l'on reçoit en fiole jaugée de 200. Ajouter 5 ml de réactif diphénylcarbazide et 20 ml de solution d'acide sulfurique à 20%. Compléter à 200 ml.

Mesure photométrique. Méthode du témoin unique, cuves de 1 cm, cuve de référence garnie d'eau; $\lambda = 525$ mμ (cellule Sb); $T = 82$ (soit 0.2% pour maximum: 0.255% Cr).

Droite d'étalonnage. A des prises d'essai de 1 g de fer pur, on ajoute les volumes suivants d'une liqueur titrée $N/100$ de bichromate de potassium, dont 1 ml = 0.00017 g Cr (soit 0.017% Cr pour prise d'essai initiale 1 g).

Volume de liqueur titrée $N/100$ $Cr_2O_7K_2$:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Cr%:	0.017	0.034	0.051	0.068	0.085	0.102	0.119	0.136

	10	11	12	13	14	15
Cr%:	0.17	0.187	0.214	0.222	0.237	0.255

A ces prises d'essai, l'on applique la technique opératoire ci-dessus.

DOSAGE DU TUNGSTÈNE (*selon la méthode de* EMERY ET CURTIS)

Prise d'essai: 0.200 g ($W \leqslant 5\%$).

Attaque (erlen 200) par 20 ml du mélange d'attaque (12 ml d'acide sulfurique (1.83); 60 ml d'acide phosphorique (1.7) et 100 ml d'eau. Oxyder par quelques gouttes d'acide nitrique, et évaporer jusqu'à fumées blanches. Reprendre par de l'eau, compléter à 100 ml en fiole jaugée avec de l'eau.

Prélever de ce liquide 20 ml, que l'on reçoit dans une fiole jaugée de 100 ml, compléter à ce volume au moyen du liquide d'attaque.

Prélever de ce liquide deux fois 10 ml que l'on reçoit dans deux fioles jaugées de 50 ml.

Essai. Ajouter: 15 ml d'acide chlorhydrique (1.18); 10 ml de solution de thiocyanate d'ammonium (100 g/l); agiter; puis 2 ml de solution de trichlorure de titane (une ampoule de 35 g de solution à 15/100 de trichlorure de titane, dilué à 500 ml avec de l'eau bouillie. Conserver sous toluène). Compléter à 50 ml avec de l'acide chlorhydrique (1.18) au demi.

Témoin. Ajouter 15 ml d'acide chlorhydrique (1.18), 2 ml de la solution de trichlorure de titane. Compléter à 50 ml avec l'acide chlorhydrique au 1/2.

Mesure photométrique. Méthode des témoins variables. Cuves de 5; $\lambda = 436$ mμ (cellule Sb); $T = 58$ (soit 0.23% W pour maximum 5% W).

Témoin variable constitué par l'essai exempt de thiocyanate (et contenant évidemment le tungstène de l'acier).

Courbe de calibration. A 11 prises d'essai de 0.2 g de fer pur, ajouter: 0, 1, 2, etc.... 10 ml de solution de tungstate de sodium à 1.794 g/l (soit 1 g/l W, soit 1 ml = 0.5% W pour prise d'essai 0.200 g).

Mode opératoire ci-dessus § essai. Le témoin unique est constitué par l'essai 0 (exempt de W), auquel on n'ajoute pas de thiocyanate. Il en résulte que l'essai 0 lui-même présente une coloration, chiffrée au photomètre, par la division 41 (Fig. 32).

DOSAGE DU VANADIUM (*méthode à l'acide pervanadique*)

Mode opératoire. Prise d'essai 0.5 g.

Attaque (en erlen 250) par 30 ml d'acide sulfurique (acide sulfurique d = 1.83

Bibliographie p. 185/186.

dilué à 1/5) et 15 ml d'acide phosphorique (acide phosphorique d = 1.7 dilué au 1/2). Évaporer jusqu'à début d'émission des fumées sulfuriques. Reprendre par 20 ml d'eau et ajouter 10 ml de solution de nitrate de sodium (50 g/l). Ajouter 3 ml d'acide perchlorique d = 1.6) et évaporer jusqu'à début d'émission des fumées blanches.

Cette attaque a pour effet de détruire les carbures et de solubiliser au moins la majeure partie du tungstène, dans le cas des aciers rapides.

Reprendre par 40 ml d'eau (filtrer s'il y a lieu en recevant dans une fiole jaugée de 100 ml). Laver le filtre avec une solution de sulfate d'ammonium (5 g/l) et compléter à 100 ml (liqueur A et précipité B).

Essai. Prélever 50 ml (de la liqueur A), les recevoir dans une fiole jaugée de 100 ml. Ajouter une goutte de solution de permanganate de potassium (6 g/l), laisser reposer quelques minutes, puis 20 ml de solution de fluorure de sodium (40 g/l), 2 ml d'eau oxygénée (à 10 - 15 volumes). Compléter à 100 ml.

Mesurer au spectrophotomètre après 10 à 15 minutes.

Témoin. Aux 50 ml restant dans la fiole jaugée de 100 ml, ajouter 20 ml de la solution de fluorure et compléter à 100 ml.

Photométrer en $\lambda = 478$ mμ cellule Sb. Méthode des témoins variables. Cuve de 3 cm.

Si l'on a dû filtrer le liquide *A* et s'il reste un précipité *B*, constitué en majeure partie d'oxyde tungstique, lequel retient un peu de vanadium, dissoudre le précipité *B* sur filtre au moyen de 10 ml de solution de soude (50 g/l), laver le filtre avec cette soude, puis à l'aide de la solution de sulfate d'ammonium (5 g/l), en recevant tous les liquides dans une fiole jaugée de 50 ml. Ajouter quelques gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine et neutraliser par l'acide phosphorique (1.7), dont on ajoute 1 ml en excès; compléter à 50 ml.

Essai. Prélever 25 ml que l'on reçoit dans une fiole jaugée de 50 ml; ajouter une goutte de la solution permanganique (6 g/l), 20 ml de la solution de fluorure de sodium (40 g/l) et 2 ml d'eau oxygénée (10 - 15 volumes). Compléter à 50 ml.

Témoin. Aux 25 ml restants, ajouter 20 ml de la solution de fluorure de sodium (40 g/l) et compléter à 50 ml.

Photométrer ainsi qu'indiqué ci-dessus.

Les quantités de vanadium ainsi trouvées seraient à ajouter au résultat du dosage principal.

DOSAGE DU VANADIUM

(méthode au phospho-vanado-tungstate)
(méthode de LENNARD, modifiée)

Prise d'essai: 0.5 g.

Attaque par 100 ml d'acide sulfurique (1.83) au 1/6 (1 + 5). Après attaque, ajouter dans le liquide bouillant 5 ml d'acide fluorhydrique (1.14), puis oxyder, toujours à l'ébullition, par l'acide nitrique (1.33), ajouté goutte à goutte, en agitant vivement, jusqu'à cessation d'effervescence et obtention d'un liquide clair. Retirer immédiatement, et refroidir.

Diluer à 100 ml en fioles jaugées. Prélever de ce liquide deux fois 20 ml (pour $0 < V < 1\%$) ou 10 ml ($1\% < V < 2\%$), recevoir ces prélèvements dans deux béchers (100).

Essai. Oxyder par 1 ml d'eau oxygénée (100 vol). Porter à l'ébullition pour détruire la coloration rose de l'acide pervanadique. Le liquide est incolore ou légèrement vert. Refroidir. Ajouter 5 ml de solution de tungstate de sodium (165 g/l) et 10 ml de solution d'acide phosphorique (1.71) au demi. Porter à l'ébullition 10 min. Refroidir et compléter à 100 ml. Filtrer avant mesure photométrique.

Témoin. Oxyder par l'eau oxygénée comme pour l'essai, ajouter 10 ml d'acide phosphorique au 1/2, porter à l'ébullition et compléter à 100 ml. Filtrer avant mesure photométrique.

Mesures photométriques. Cuves de 3 cm, méthodes des témoins variables. $\lambda = 420$ mμ; $T = 64$ (soit 0.58% V pour prise d'essai = 20 ml).

Courbe de calibration. A des prises d'essai de 0.5 g de fer pur, on ajoute 0, 1 etc. ....

Bibliographie p. 185/186.

10 ml de liqueur vanadique (préparation indiquée ci-dessous), et opérer selon le mode opératoire indiqué.

Liqueur vanadique. Peser exactement 1.785 g d'acide vanadique V_2O_5, préalablement calciné à 500°. Dissoudre dans un faible excès de lessive de soude, diluer, et acidifier par un faible excès d'acide sulfurique. Diluer à deux litres.

1 ml = 0.5 mg V = 0.1% V pour prise d'essai 0.5 g; prise d'essai pour essai et témoin: 20 ml.

10 ml de cette liqueur correspondent à 1% de vanadium.

RÉSUMÉ

On décrit un spectrophotomètre destiné à l'analyse colorimétrique, en lumière monochromatique.

Application en est faite aux déterminations des éléments suivants dans les aciers et fontes: Mn, Si, P, Cu, Ni, Cr, Mo, W, Co, Ti, V et Pb.

SUMMARY

Description of a spectrophotometer for the colorimetric analysis in monochromatic light.

Application for the determination of the following elements in steel and iron: Mn, Si, P, Cu, Ni, Cr, Mo, W, Co, Ti, V and Pb.

ZUSAMMENFASSUNG

Beschreibung eines Spektrophotometers für die kolorimetrische Analyse im monochromatischen Lichte.

Anwendung für die Bestimmung der folgende Elemente in Eisen und Stahl: Mn, Si, P, Cu, Ni, Cr, Mo, W, Co, Ti, V und Pb.

BIBLIOGRAPHIE

[1] M. Jean, *Précis d'analyse chimique des Aciers et des Fontes* (Dunod Éditeur, Paris 1949).
M. Jean, *Ann. chim. anal.*, 32 (1950) 133 et suivantes.
[2] J. D. H. Strickland et G. Spicer, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 517.
[3] S. Lacroix et M. Labalade, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 263.
[4] H. A. J. Pieters, W. J. Hanssen et J. J. Geurts, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 377.
[5] F. E. Eborall, *Metallurgia* 35 (1946) 104.
[6] J. J. Lingane et J. W. Collat, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 166.
[7] British Iron Steal Research Assoc., *Metallurgia*, 39 (1948) 105.
[8] Dozinel, Communication aux Journées internationales de l'Analyse et des Essais (Paris, Novembre 1950).
[9] J. Massinon, *ibid.*
[10] Analysis Committee of the Iron and Steel Institute. *J. Iron Steel Inst.*, 165 (1950) 430.
[11] H. C. Davis et A. Bacon, *J. Soc. Chem. Ind.*, 67 (1948) 316.
[12] A. Bacon, *Analyst*, 75 (1950) 321.
[13] M. Armand et J. Berthoux, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 380.
[14] M. Jean, *Bull. soc. chim. France*, 12 (1945) 437.
[15] P. Karsten, S. C. Rademaker et J. J. Walraven, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 705.
[16] T. C. J. Ovenston et C. A. Parker, *ibid.*, 4 (1950) 135.
[17] D. S. Steele et L. Russell, *Analyst*, 74 (1949) 105.
[18] F. W. Haywood et A. R. Wood, *Analyst*, 68 (1943) 206; *Metallurgical analysis by means of the Spekker Photo-electric-absorptiometer*. Adam Hilger, London 1944.

[19] L. Silverman, *Iron Age*, 1949 (Avril 28) 88.
[20] M. Jean, *Bull. soc. chim. France*, 10 (1943) 101.
[21] M. Jean, *Bull. soc. chim. France*, 12 (1945) 672.
[22] E. J. Vaughan, *Chemistry Ind.* 64 (1945) 189. Voir aussi[18], *Metallurgical Analysis by means of the Spekker Absorptiometer*, de Haywood et Wood, Hilger Ed., London 1944.
[23] M. Adelt et G. A. Gruendler, *Arch. Eisenhütt*, 19 (1948) 21.
[24] T. C. J. Ovenston et C. A. Parker, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 142.
[25] M. Hooreman, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 635.
[26] K. ter Haar et W. Westerveld, *Rec. trav. chim.*, 67 (1948) 71.
[27] R. I. Mays, *Chem. Analyst*, 35 (1946) 62.
[28] O. R. Alexander, E. M. Godar et N. I. Linde, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 206.
[29] L. Singer et W. A. Chambers, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16 (1944) 507.
[30] T. S. Harrison et H. Storr, *Analyst*, 74 (1949) 502.
[31] R. M. Vredenburg et E. A. Sackter, *Canadian Metals*, 13 (1950) 18.
[32] J. Emery et D. W. Curtis, *Metallurgia*, 38 (1948) 113.
[33] B. Mader, *Die Chemie*, 55 (1942) 206; 56 (1943) 215.
E. Stengel, *ibid*, 55 (1942) 365; 56 (1943) 47.
[34] F. W. Haywood et A. R. Wood. *J. Soc. Chem. Ind.*, 62 (1943) 37.
[35] G. J. Lennard, *Analyst*, 74 (1949) 255.

Reçu le 27 avril 1951

COMPOSITION DES ACIERS EMPLOYÉS

No aciers	C	Si	Mn	S	P	Cu	Ni	Cr	Mo	W	Co	V
1	0.6	1.43	0.68	0.01	0.027	0.15						
2	0.7	0.02	0.14	0.02	0.026	0.17						
3	0.8	0.19	2.05	0.02	0.030	0.14						
4	0.3	0.33	0.60	0.01	0.025	0.15						
5	0.7	0.09	1.57	0.01	0.025	0.12						
6	0.3	1.05	1.13	0.03	0.013	0.15						
7	0.5	0.23	0.94	0.02	0.015	0.11						
8	0.59	0.47	0.83	0.02	0.015	0.12						
9	0.4	0.78	1.15	0.01	0.02	0.16						
10	0.44	1.10	0.88	0.01	0.02	0.15						
11	0.5	2.0	0.60	0.006	0.027	0.16						
12	0.27	0.23	0.53	0.01	0.014	0.17	1.37	0.76	0.3			
13	0.3	0.50	0.33	0.01	0.018	0.10	2.6	0.7	0.1			
14	0.1	2	0.16	0.02	0.023	0.18	0.15	tr	0.1			
15	0.4	2	0.60	0.015	0.037	0.25	0.2	0.12	0.10			
16	0.1	0.32	0.46	0.01	0.015	0.08	1.08	1.9	tr			
17	0.36	0.27	0.70	0.01	0.026	0.22	1.4	2.56	0.27			
18	0.23	0.36	0.38	0.01	0.015	0.16	2.2	0.50	0.5			
19	0.1	0.31	0.33	0.01	0.020	0.11	3.3	0.87	tr			
20	0.3	0.15	0.34	0.01	0.027	0.21	4.2	1.47	0.17			
21	0.01	tr	0.23	0.02	0.023	0.65	tr	tr	1			
22	0.06	0.30	0.18	0.01	0.023	0.35	0.55	tr	0.25			
23	3.22	2.53	0.37	0.06	1.46	,,						
24	1.00	0.27	0.38	0.010	0.017	,,		1.21				
25	0.52	0.53	0.62	0.018	0.033	,,						
26	0.05	0.07	0.03	0.024	0.007	,,						
27	0.97	0.21	0.33	0.007	0.012	,,						
28	0.15	0.084	0.81	0.058	0.076	,,						
29	,,	0.38	0.26	,,	0.020	0.075	4.2	0.33	1			
30	,,	0.31	0.32	,,	0.020	0.08	4	1.05	0.48			
31	,,	0.12	0.16	,,	0.018	0.03	3.4	0.75				
32	,,	0.50	0.61	,,	0.017	0.20						
33	,,	0.28	0.45	,,	0.013	0.16	0.43	0.92	0.24			
34	,,	0.38	0.58	,,	0.025	0.23	0.15	0.77	0.25			
35	,,	0.22	0.39	,,	0.017	0.06	3.02	0.8				
36	,,	0.28	0.39	,,	0.030	0.08	3.45	1.5				
37	,,	0.70	0.46	,,	,,	0.05		0.93				
38	,,	0.15	0.41	,,	0.030	0.07	4.3	1.2	0.09			
39	,,	0.17	0.28	,,	0.021	0.03	2.6	2.9	0.42			
40	0.20	0.35	0.44	,,	,,	0.20	0.22	1.1	0.8			
41	,,	0.74	0.46	,,	,,	0.16	0.36	0.97	0.04			
42	,,	0.32	0.29	,,	0.0175	,,	4.3	0.66	0.03			
43	,,	0.24	0.30	,,	0.013	0.18	3.13	1	,,			
44	,,	0.31	0.38	,,	,,	0.15	2.60	0.77	0.32			
45	,,	0.25	0.28	,,	,,	0.075	4.08	1.2	0.50			
46	,,	0.30	0.32	,,	0.015	0.125	2.93	0.90	,,			
47	,,	0.21	0.31	,,	0.029	0.17	4.29	1.5	0.27			
48	,,	0.33	0.47	,,	0.016	0.14	3.3	1.4	,,			
49	,,	0.30	0.75	,,	0.021	0.155	1.35	2.4	0.35			

Bibliographie p. 185/186.

No aciers	C	Si	Mn	P	Cu	Ni	Cr	Mo	W	Co	V
50	,,	0.375	0.56	0.031	0.18						
51	0.35	0.215	1.29	0.026	,,			0.14			
52	,,	0.65	0.76	0.029	0.12						
53	,,	0.25	0.58	0.039	0.04						
54	0.40	0.38	1.48	0.030	,,			0.20			
55	0.39	0.387	1.49	0.030	,,			0.20			
56	0.41	0.40	1.73	0.037	,,			0.22			
57	,,	0.435	0.73	0.029	0.20						
58	,,	0.185	0.60	0.62	0.03						
59	,,	0.10	0.48	0.057	0.07						
60	,,	0.375	0.44	0.024	0.07						
61	,,	0.28	0.70	0.023	0.12						
62	0.42	0.486	1.7	0.030	,,			0.20			
63	,,	,,	,,	0.053	,,						
64	,,	,,	0.37	,,	,,	0.1	4.7	1.75	17.82	3.9	1.2
65	,,	,,	0.30	,,	,,	0.1	4.3	1.15	18	5.5	1.3
66	,,	,,	0.31	,,	,,	0.31	4.9	0.6	18.2	4.3	1.55
67	0.60	,,	0.23	,,	,,	0.22	2	0.1	7.2	37.0	0.1
68	0.95	,,	0.375	,,	,,	0.11	8.98	0.03	1.34	9.6	0
69	,,	,,	0.37	,,	,,	0.15	5	1.1	20.5	9.7	1.7
70	0.825	,,	0.35	,,	,,	0.14	7.3	1.2	16.8	2.6	2
71	0.8	,,	0.25	,,	,,	0.1	4.8	0.96	18	9.6	1.55
72	0.8	,,	0.24	,,	,,	0.16	3.78	1	17.14	5.5	0.95
73	,,	,,	0.25	,,	,,	0.11	5.12	0.43	18.7	3	1.7
74	,,	,,	0.23	,,	,,	0.19	3.2	0.03	8.26	36.5	0
75	0.75	,,	0.19	,,	,,	0.12	3.85	0.05	15.0	15.5	1.8
76	1.5	,,	0.18	,,	,,	0.1	12.1	1.1	10.5	2.4	0
77	0.7	,,	0.14	,,	,,	0.19	4.7	0.55	17	4.9	1.2
78	0.1	,,	,,	0.0275	0.06	9	18	2			
79	0.09	0.96	1.08	0.023	0.06	9.63	16.33	2.40			
80	0.135	0.61	1.02	0.020	0.10	9.13	16.55	2.91			
81	0.11	0.47	1.17	0.025	0.55	8.45	14.72	2.02			
82	0.08	1.11	1.43	0.030	0.26	9.68	16.78	2.46			
83	0.07	1.08	1.23	0.030	0.67	9.46	15.40	1.98			
84	0.10	0.91	1.11	0.025	0.65	9.40	15.78	1.91			
85	,,	,,	,,	0.018	0.06	9	18				
86	,,	0.8	1	,,	0.02	0.28	30	,,			
87	,,	,,	,,	,,	0.08	0.175	0.9	0.2			
88	,,	0.5	0.43	,,	0.02	0	14				
89	,,	,,	,,	,,	0.085	0.3	19				
90	,,	,,	,,	,,	0.14	9	18				
91	,,	,,	,,	,,	0.18	,,					
92	0.65	0.2	0.2	,,	0.03	,,	4.4	0.05	17		1.3
93	,,	,,	,,	,,	0.05	,,	0.3		5.5		
94	,,	,,	,,	,,	0.07	,,	2.85		15		0.4
95	,,	,,	,,	,,	0.11	,,	2.7		3.3		0.4
96	,,	,,	,,	,,	0.10	0.156	4.6	7.75	1.75	0	1.3
97	,,	,,	,,	,,	0.14	0.11	3.2		13		
98	0.10	0.79	1.57	0.020	0.14	10.53	16.04	1.37	0	0	0
99	,,	,,	,,	,,	0.08	0.225	13				
100	0.35	0.3	0.5	,,	0.15	0.15	0.8	0.3			
101	,,	,,	,,	,,	0.12	,,	1		1.8		
102	0.105	0.20	0.49	0.017	0.26	1.91	0.35	0.16			

Bibliographie p. 185/186.

No aciers	C	Si	Mn	P	Cu	Ni	Cr	Mo	W	Co	V
103	0.10	0.18	0.53	0.013	0.26	1.94	0.32	0.17			
104	0.24	0.26	0.40	0.018	0.13	0.53	0.55	0			
105	0.105	0.18	0.51	0.014	0.26	1.92	0.39	0.19			
106	0.10	0.18	0.53	0.013	0.26	1.94	0.32	0.17			
107	0.16	0.21	0.63	0.021	0.17	1.91	0.36	0.18			
108	0.17	0.20	0.64	0.020	0.18	1.95	0.41	0.17			
109	0.15	0.22	0.63	0.022	0.18	1.96	0.39	0.17			
110	0.16	0.22	0.63	0.022	0.17	1.97	0.41	0.19			
111	0.15	0.25	0.64	0.025	0.18	2	0.385	0.18			
112	0.17	0.25	0.66	0.025	0.17	2.05	0.376	0.18			
113			0.28			0.095	5.1	0.25	18.5	0.2	1.15
114			0.22			0.11	5.1	9.7	1.4	2	1.9
115			0.18			0.20	5.3	0.54	17.7	8.5	2
116			0.17			0.20	5	1	18.7	16.7	1.6
117			0.27			0.11	4.3	1.15	18	5.5	1.3
118			0.26			0.16	5.32	0	4.58	5.9	0
119			0.27			0.155	6.9	1.1	19.3	5.4	1.55
120							4.58	7.10	2	0	0.20
121		0.40	0.20				4.8	1.55	16.7	3.75	2.1
122			0.19			0.3	7	0.7	18.2	8	1.5
123		0.13	0.20				4.3	0.76	18.7	13.7	1.8
124		0.07	0.1				4.7	1	17.4	5.2	1.3
125		0.3	0.3				5.2	1.45	12.9	0.15	1.75
126		0.35	0.3				4.4	0.8	17.9	0.70	1.45
127							5.1	0.56	18	0	1.44
128		0.2	0.2				3.8	0.3	18.82	10.25	1.65
129		0.3	0.2				4.2	0.1	19.9	0.1	2
130	0.75	0.25	0.2				4.4	0.5	19	0	0.68
131	0.65	0.25	0.2				4.8	1.47	17.5	0	0.66
132							4.5	8.93	2	0	1.4
133		0.3	0.4				4	0.5	14.5	tr	0.39

134 } aciers au plomb Pb = { 0.20%
135 } { 0.15
136 } { 0.17

Bibliographie p. 185/186.

DÉTERMINATION DU POINT TERMINAL SELON LA MÉTHODE DE FOULK ET BAWDEN EN CAS DE DEUX SYSTÈMES RÉVERSIBLES

par

H. L. KIES

École des Hautes Études Techniques. Laboratoire de chimie analytique, Delft (Pays-Bas)

La méthode pour la détermination du point terminal divulguée par C. W. FOULK ET A. R. BAWDEN[1], dénommée par les auteurs méthode de „dead-stop", dénomination qui ne convient pas entièrement à toutes les circonstances, a été rattachée de prime abord aux phénomènes de polarisation aux électrodes. Toutefois, c'est à P. DELAHAY que revient le mérite d'avoir donné l'explication basée sur le polarogramme.

En effet, si l'on crée une différence de potentiel à peu près constante entre les deux électrodes de platine, le passage de courant ne se produit que si l'axe de potentiel est intersecté dans le polarogramme, à moins qu'en ce point d'intersection la polarogramme n'ait une tangente horizontale (point d'inflexion). Il y aura donc un courant dans l'appareil en cas d'existence d'un système rédox réversible aux électrodes de platine.

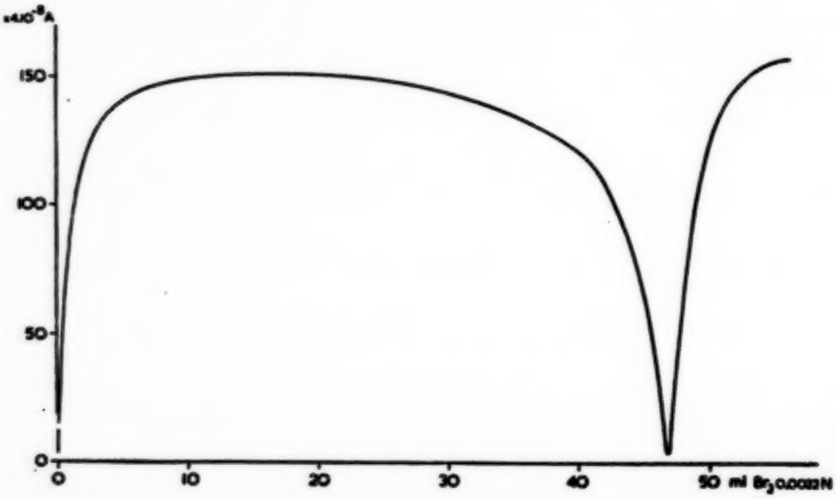


Fig. 1. Une solution acidifiée contenant du iodure et un grand excès de bromure, titrée avec de l'eau de brome.

Bibliographie p. 193.

Dans le résumé, **Delahay**[2] écrit que l'on ne peut déterminer un point terminal que si l'un des systèmes rédox est réversible et si l'autre est irréversible, par exemple

$$I^- - I_3^- \text{ et } S_2O_3^{-2} - S_4O_6^{-2}$$

Cette conclusion ne me semblait pas juste. Avec deux systèmes réversibles, il doit y avoir également un point terminal susceptible d'être déterminé et ce point doit figurer dans le diagramme courant-volume comme le plus bas point d'une ligne en forme de V, où le courant est presque nul.

On a tâché de trouver un exemple confirmant cette conception et on l'a trouvé en titrant une solution contenant une grande quantité de bromure de potassium et un peu d'iodure de potassium avec de l'eau de brome

$$I^- + Br_3^- \rightleftarrows IBr_2^- + Br^-$$

Le résultat est reproduit dans la Fig. 1.

Après avoir fait cette constatation, le titrage a été effectué de façon plus pratique en procédant avec du bromate de potassium et en acidifiant en même temps avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique. En principe, cette méthode ne diffère pas de la méthode précédente.

Divers titrages, reproduits dans le Tableau 1, ont été effectués de cette façon.

TABLEAU I

KI 0.01040 M		$KBrO_3$ 0.00397 N 1e minimum		$KBrO_3$ 0.00397 N 2e minimum		KBr	Acide	Niveau du galvanomètre en mm: 1 mm correspond à $4 \cdot 10^{-8}$			Remarques Tension aux électrodes ± 10 mV vol. ± 175 ml
ml	maeq	ml	maeq	ml	maeq	g	maeq	début	1e min	2e min	
5	0.052	25.9	0.103			10	20 HCl	10	3		Le réglage du galvanomètre s'effectue lentement
,,	,,	25.6	0.102			,,	130 ,,	90	5		Traces de Cl_2 dans HCl Réglage rapide du galvanomètre
,,	,,	25.3	0.101			,,	130 ,,	,,	4		
,,	,,	26.2	0.104			,,	100 H_2SO_4	20	3		
,,	,,	25.9	0.103			,,	100 ,,	,,	3		
,,	,,	12.7	0.0504	23.9	0.0949	0.011	110 HCl	90	75	5	
,,	,,	12.6	0.0501	,,	,,	0.002	110 ,,	,,	79	3	

Pour prouver qu'il y a eu formation de IBr_2^- au point d'équivalence, on ajoute de l'iodure de potassium à une solution ayant été titrée exactement jusqu'à ce point:

Bibliographie p. 193.

$$IBr_2^- + 2I^- \rightleftarrows I_3^- + 2\,Br^-$$

puis titrée ensuite avec du thiosulfate.

Addition de 0.520 mmol iodure de potassium.

Titration 1.018 maeq thiosulfate.

Des polarogrammes des solutions d'iodure de potassium traitées avec 1/3, 2/3, 3/3 et 4/3 de la quantité de bromate de potassium requise pour le point d'équivalence ont été pris avec l'électrode de platine rotative (Fig. 2).

Au point d'équivalence, le polarogramme révèle l'existence d'une partie horizontale où $i = 0$, ce qui explique pourquoi avec la méthode du „dead-stop", le courant est presque entièrement réduit à zéro.

Les solutions auxquelles on n'avait ajouté qu'une faible quantité de bromure de potassium présentaient encore auparavant une enfonçure (Fig. 3).

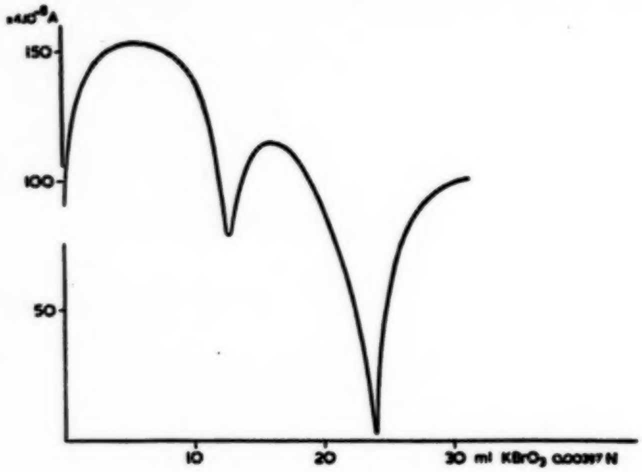


Fig. 3. Une solution acidifiée, contenant du iodure et une très petite quantité de bromure, titrée avec du bromate.

La deuxième transformation n'était pas complète; effectuée de cette façon, la détermination est analytiquement inutilisable.

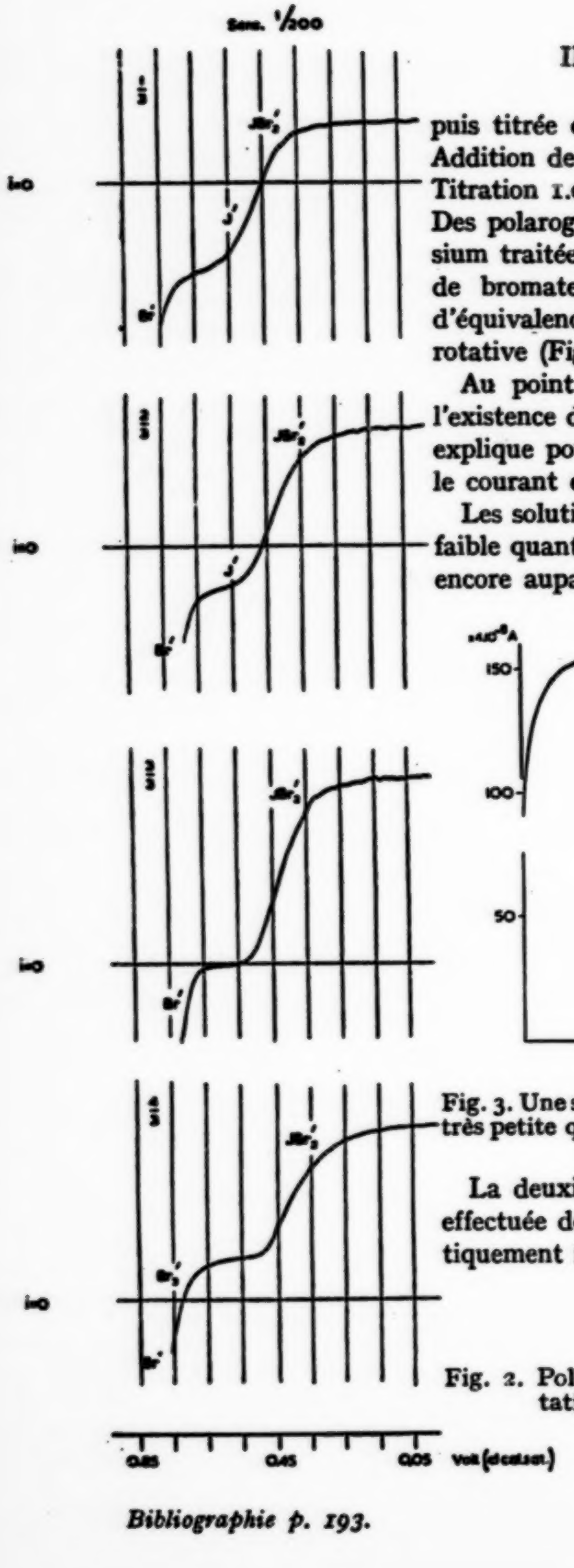


Fig. 2. Polarogrammes enregistrés avec l'électrode rotative à divers stades de la titration.

Bibliographie p. 193.

RÉSUMÉ

Description d'un dosage d'iodure en présence de bromure, à l'aide de brome (ou de bromate en présence de l'acide). Détermination du point d'équivalence selon FOULK ET BAWDEN. Deux systèmes-rédox réversibles.

SUMMARY

The FOULK-BAWDEN endpoint applied to the determination of iodide beside bromide with brome (or after acidifying with bromate). Two reversible redox-systems.

ZUSAMMENFASSUNG

Titration von Jodide neben Bromide mit Brom (oder in Anwesenheit von Säure mit Bromat).

Endpunktsbestimmung nach FOULK UND BAWDEN. Zwei umkehrbare Redox-Systemen.

BIBLIOGRAPHIE

[1] C. W. FOULK ET A. T. BAWDEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926) 2045.
[2] P. DELAHAY, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 635.

Reçu le 7 juin 1951

BERICHT DER KOMMISSION FÜR MIKROCHEMISCHE METHODEN IN DER I.U.P.A.C.

Die Kommission hielt ihre erste Sitzung am Samstag, den 8.9.1951 in New York, Hotel New Yorker, unter dem Vorsitz ihres Präsidenten Prof. Dr. M. K. ZACHERL (Wien) ab.

Anwesend waren die Herren: A. A. BENEDETTI-PICHLE, New York,
H. LIEB, Graz,
H. MALISSA, Graz,
P. E. WENGER, Genf,
C. L. WILSON, Belfast,
M. K. ZACHERL, Wien.

Entschuldigt waren die Herren: P. L. KIRK, Berkeley,
W. ZIMMERMANN, Melbourne.

Zu Beginn der Sitzung begrüsste der Präsident die zum ersten Mal versammelten Mitglieder der Kommission und legte in kurzen Worten dar, dass die Kommission auf Grund von Vereinbarungen geschaffen wurde, die gelegentlich des I. Internationalen Mikrochemischen Congresses in Graz im Juli 1950 getroffen worden waren. Als Augfabe dieser Kommission definierte er die Beratung und Bearbeitung aller Fragen der Mikrochemie, soweit sie von internationalem Interesse sind. Dies führt unweigerlich zu Berührungspunkten mit den Gebieten anderer Kommissionen der analytischen Sektion, mit denen daher engste Zusammenarbeit anzustreben ist.

Als Vizepräsident der Kommission wird Herr P. L. KIRK, als Sekretär Herr H. MALISSA vorgeschlagen. Beide Vorschläge werden von allen Mitgliedern gut geheissen. Die genannten Herren erklärten sich zur Übernahme dieser Funktion bereit. Herr P. L. KIRK wird vor allem jene Angelegenheiten zu bearbeiten haben, die unmittelbar die Vereinigten Staaten von Nordamerika betreffen. Weiters schlägt der Präsident vor, den Antrag des Herrn MALISSA zu diskutieren, es solle eine internationale Kartei geschaffen werden, die alle mikrochemisch tätigen Chemiker der Welt zu umfassen haben wird, um auf diese Weise für alle zu bearbeitenden Sachgebiete die besten Sachverständigen an der Hand zu haben.

Als weiterer Punkt der Tagesordnung wird der Wunsch des Sektionskomitees beraten, von der Bezeichnung „Mikrochemische Kommission" bzw. „Kommission für Mikrochemie" mit Rücksicht auf die Unklarheit des Begriffes „Mikrochemie"

Abstand zu nehmen und statt dessen eine andere Bezeichnung zu wählen. Es wurden folgenden Namen beschlossen.

Commission des Techniques Microchimiques
Committee for Microtechniques
Kommission für mikrochemische Methoden.

Das gesamte Arbeitsgebiet der Kommission wurde zunächst nicht unter den einzelnen Mitgliedern aufgeteilt, sondern der Präsident behält sich vor, dies fallweise unter Zuweisung spezieller Fragen an einzelne Mitglieder zu tun und nötigenfalls besondere Ausschüsse zum Studium spezieller Fragen zu bilden.

Folgende vier wissenschaftliche Zeitschriften wurden über einstimmigen Beschluss als Publikationsorgane für offizielle Mitteilungen der Kommission bestimmt:

Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta,
Analytical Chemistry,
The Analyst,
Analytica Chimica Acta.

Im Interesse eines geregelten Fortschrittes auf dem Gebiete der mikroanalytischen Arbeitsmethodik wurde beschlossen, eine eigene Subkommission für die Standardisierung mikrochemischer Apparate und Geräte zu bilden. Ein Mitglied dieser Subkommission, welches noch namhaft zu machen sein wird, soll beauftragt werden, die Zusammenarbeit dieser Subkommission mit der Kommission für Standardisierung von Laboratoriumseinrichtungen in der Sektion für angewandte Chemie als Mitglied auch dieser Kommission zu gewährleisten. Das Einvernehmen darüber mit den Vertretern dieser Kommission, Herrn MARTERET und GILLIS, wurde hergestellt. Die gebildete Subkommission setzt sich zusammen aus den Herren: M. K. ZACHERL als Präsident,
H. K. ALBER, Philadelphia,
R. BELCHER, Birmingham,
G. GORBACH, Graz,
D. MONNIER, Genf.

An das Komitee der analytischen Sektion ist der Antrag zu richten, seinen Einfluss in der Richtung geltend zu machen, dass alle wissenschaftlichen Publikationen über analytische Chemie nur in Zeitschriften dieses speziellen Fachgebietes veröffentlicht werden sollen. Diesen Arbeiten sollen jedenfalls Zusammenfassungen in französischer, englischer, deutscher und (wenn möglich) russischer Sprache beigefügt werden.

Zur Erfassung aller mit mikrochemischen Methoden beschäftigten Chemiker wird das Einvernehmen mit den entsprechenden nationalen Organisationen bzw.

Hochschulen und grossen Laboratorien durch das Sekretariat herzustellen sein, um hiermit die Grundlage zur Regelung internationaler mikrochemischer Fragen und Interessen sicherzustellen. Ausserdem ist beabsichtigt, in näher Zukunft einen diesbezüglichen Fragebogen zur Aussendung zu bringen.

Die Kommission hat beschlossen, Herrn Dr. ERNST ABRAHAMCZIK, Ludwigshafen/Rhein, als neues Mitglied der Kommission vorzuschlagen.

Vor Abschluss der Sitzung wurde vereinbart, gelegentlich des internationalen Congresses für analytische Chemie, der im September 1952 unter Patronanz der Analytischen Sektion der internationalen Union in Oxford, England stattfindet, zur nächsten Sitzung zusammenzutreffen.

H. MALISSA, Sekretär.

DR. BENEDETTI-PICHLER,
DR. H. LIEB,
DR. P. E. WENGER,
DR. C. L. WILSON,
DR. P. L. KIRK,
DR. W. ZIMMERMANN,
DR. E. ABRAHAMCZIK,
DR. C. DUVAL,
DR. C. J. VAN NIEUWENBURG,
DR. S. E. Q. ASHLEY,
DR. M. K. ZACHERL.

INHIBITING EFFECT OF ALUMINIUM ON THE MASKING OF BARIUM BY VANADATE IONS DURING ANALYSIS

by

F. BURRIEL-MARTÍ, J. RAMÍREZ-MUÑOZ AND E. FERNÁNDEZ-CALDAS

High Council of Scientifical Research of Spain, Madrid (Spain)

INTRODUCTION

From the results obtained in previous studies[1] we concluded that aluminium hydroxide has a maximum power of adsorption for vanadium in the form of vanadate ions, in comparison with the adsorbing power of chromium and iron hydroxides, which were also studied.

Moreover the behaviour of the three hydroxides towards vanadate ions at different concentrations were investigated, and we fixed the optimum conditions under which maximum retention of vanadium by aluminium hydroxide occurs.

With the object of applying the conclusion obtained to analytical test of various kinds and of complex composition in general, as *e.g.*, those derived from the mineral kingdom, we present in this paper our test carried out on problems where barium ions are present.

When carrying out qualitative test with analytical problems one usually finds elements, together with the more frequent ones, that, though not very common, may be found fairly frequently in various test materials, such for example as those derived from natural samples. This occurs with vanadium, which is frequently found in test materials of mineral origin and, since it is transformed into vanadate ions on arriving at the third group of the analytical procedure, when the filtrate of the second group is oxidized with nitric acid principally to convert ferrous salts to ferric ones, and since, after neutralization and alkalinization with ammonium hydroxide, vanadate and barium ions are present together, it may be precipitated as barium vanadate. The barium is then missing from its place in the analytical procedure.

We now propose to apply the maximum adsorbing properties of aluminium hydroxide to the vanadate ion with the object of preventing the masking of the barium ions, by means of a previous adsorption of the vanadate ions by aluminium hydroxide, derived either from the aluminium present in the test material or from aluminium added according to the nature of the material.

SOLUTION AND REAGENTS

To purify the barium salts we followed the technique of SILVE KALLMANN[2]. The ammonium vanadate solutions were prepared from the purest products of HOPKIN AND WILLIAMS, and their concentrations were determined by redox titrimetric methods. We used MERCK's aluminium chloride, controlling the prepared solutions by gravimetric determinations.

For the barium determinations we used volumetric methods using barium rhodizonate[3, 4, 5], following principally the directions given by MILLER for the preparation of the indicator. During the titration we used a focus with white light to observe the end point better. We have carried out determinations of this kind in the presence of Ti, Zr, Cr and VO_3^- ions. In the presence of vanadate ions we used brillant cresyl blue to detect the end point accurately and to avoid the effect of the strong yellow colour of the solutions of the indicator. At the end point the violet colour changes to light blue. This indicator has a double task, that of controlling the acidity and at the same time of preventing the colour changes or interferences caused by the vanadate solutions.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

We carried out four series of experiment as it is shown in the Table I. All these tests were carried out under constant working conditions as to total volumes, pH, temperature, etc. For the macrochemical scale we worked with a final volume of 60 ml, maintaining the pH between 4.3 and 6.2, and determining, by volumetric means using barium rhodizonate, the non-retained barium which goes into the filtrate. The measurements of pH were made with a BECKMAN pH-electrometer.

Once the solutions were brought to the boil they were precipitated with ammonia, and, after digestion, the precipitate was filtered and washed. The number of washings was found by a preliminary test.

The procedure followed in the small scale was practically identical. In order to ascertain the barium loss due to vanadium, and, in special cases, to the presence of aluminium, it was necessary to ascertain exactly the barium content that passes over to the solution.

If the maximum barium concentrations used are 5 mg, even in the best cases, where no barium would be retained, the determination of 5 mg barium by means of rhodizonate is very near to the limit of sensitivity and exactitude of the method; therefore a more sensitive technique is required. We use spectrographic techniques for these tests.

Spectrographic technique used in the determination of barium

The determination of barium was carried out in the fraction that passes into the filtrate, not in the fraction retained by the hydroxide. This procedure has

References p. 207.

several advantages. Firstly by determining barium contained in the filtrate it can easily be separated for later spectral examination, whereas if one uses the precipitate contained in the filters, interferences will be found in the spectrogram caused by other foreign elements, in this case vanadium and aluminium. Moreover, the amount of barium that passes into the filtrate is generally greater than the amount of barium retained, and by thus determining the greater fraction, the error will be less.

TABLE I

Conditions			Macro-range	Micro-range
a)	Al	variable	25 mg to 100 mg	5 mg to 20 mg
	VO_3^-	constant	150 ,,	15 ,,
	Ba	,,	50 ,,	5 ,,
b)	Ba	variable	10 mg to 40 mg	0.5 mg to 4 mg
	Al	constant	50 ,,	10 ,,
	VO_3^-	,,	50 ,,	10 ,,
c)	Ba	variable	10 mg to 40 mg	0.5 mg to 4 mg
	Al	constant	50 ,,	10 ,,
d)	VO_3^-	variable	30 mg to 120 mg	5 mg to 20 mg
	Al	constant	35 ,,	10 ,,
	Ba	,,	25 ,,	5 ,,

To determine the barium in the filtrate we used a process of previous concentration by chemical means[6] using adsorption processes with lead. This element is added in known quantity to the filtrates whose barium content is to be determined. Sulphuric acid is added and the precipitation of lead as sulphate is carefully followed. This gives precipitates of lead sulphate containing barium sulphate, which are lightly calcined at a temperature below 750° C until a white residue remains.

This method, because of the use of an acid medium, avoids the precipitation of vanadium, and any vanadate ions residues remain in solution and pass into the filtrate. Only the lead and barium precipitate when sulphuric acid is added. Moreover the addition of lead facilitates the precipitation and recovery of the barium present, a real adsorption process and a previous selective concentration taking place.

The lead produces a complete co-precipitation and acts a carrier. The use of lead fits, in this case, into the *methods of previous concentration*.

The role that lead plays may be described as that of a carrier and at the same time it may be considered as an internal standard. We found spectral lines of lead of adequate intensities and situated near the barium lines used by us. For barium we chose the concentration range between 0.1 and 10 mg of barium, which covered completely the quantities of barium we intended to determine.

To obtain a definite idea of the necessary quantities of lead, we carried out tests by addition of 100, 200 and 500 mg of lead to barium fractions with absolute contents in the range mentioned above.

METHOD

To the filtrates obtained from the separation of aluminium hydroxides, which contained retained vanadate, a known quantity of lead was added using a stock solution. The precipitation of lead and barium with sulphuric acid was carried out (H_2SO_4 1 : 4), followed by filtration, washing and calcination at a temperature not exceeding 730° C, to avoid losses of lead which would produce errors of excess. Each of the calcinated samples is homogeneized in an agate mortar by hand for 15 minutes.

Although the standards of comparison can be prepared by mixtures of suitable quantities of sulphates (lead and barium sulphates) previously prepared and purified, we followed here in the preparation of standards a method similar to the one we used in the preparation of the samples. For this purpose measured quantities of stock solutions of barium and lead are mixed so as to obtain contents of 0.1, 0.32, 1.0, 3.16 and 10.0 mg of barium per 100, 200 or 500 mg of lead.

The series containing 100 mg of lead is relatively richer in barium, hence in the spectrogram the line Ba 4934 is too intense, and useless for measurements, but with these standards the line Ba 4130 attains sufficient sensitivity, as shown in the Table II.

TABLE II

Pb Content mg	Deflection ratio	mg Ba				
		0.1	0.32	1.0	3.16	10.0
500	Pb5005/Ba4934	0.157	0.226	0.56	1.87	4.60
100	Pb4168/Ba4130	—	0.071	0.142	0.538	1.45

The standards containing 500 mg of lead are relatively less rich in barium, and therefore the line Ba 4130 does not appear for the lower range of Ba concentration, while the line Ba 4934 appears for these standards with a great sensitivity and its points fall on a straight line.

Slight variations owing to fluctuations of the arc are observed with samples prepared, in this way, due undoubtedly to the action of the sulphate anion present. The preparation of four electrodes in order to have four repeated spectrograms

References p. 207.

for the same sample compensates for the deviation, and concordant values are obtained. The barium contents are reported in absolute values, with regard to lead contents expressed in mg. Standards containing 200 mg of lead do not give such definite results as those containing 100 or 500 mg of lead.

For the determination of barium contained in the final samples we also obtained four repeated spectrograms. Fig. 1 represents ratios of deflection as a function of the absolute barium contents for the used fraction of lead, on double logarithmic paper[7].

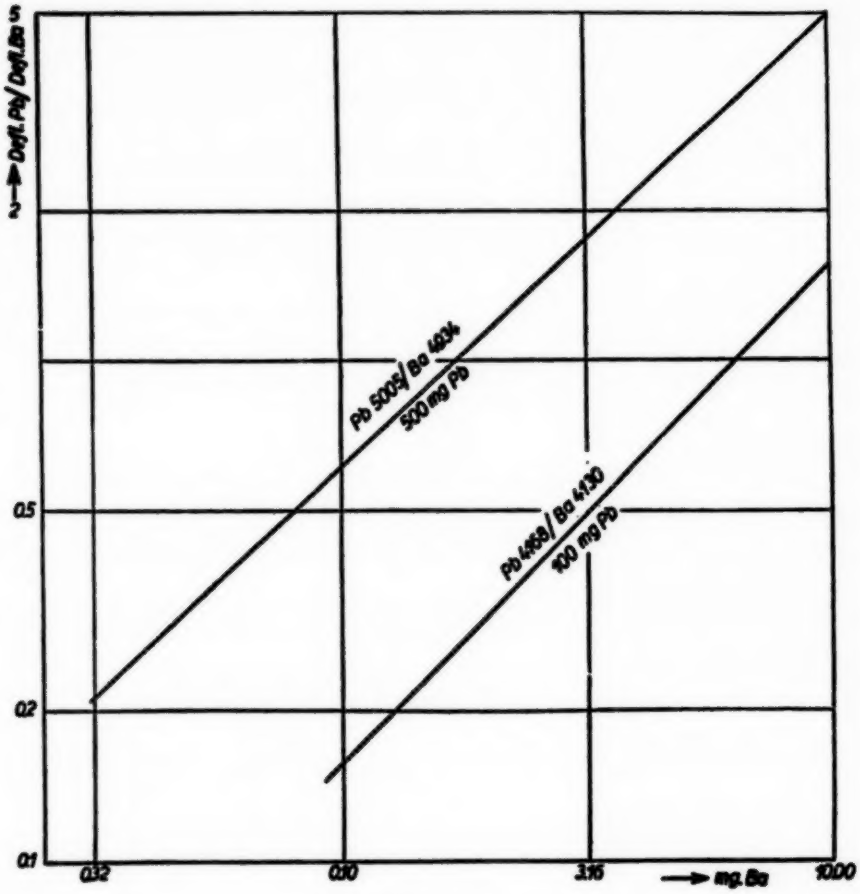


Fig. 1.

In these determinations it was not necessary to make background corrections. The spectrograms were obtained with two minutes exposure. For the examination of the final samples we added 500 mg lead reading the lines Ba 4934 and Pb 5005.

Spectrographic apparatus and conditions

We used a FERY spectrograph with quartz optic, medium dispersion. Excitation

References p. 207.

is produced by D.C. arc of 110 volts, with a tension of 32.5 volts between electrodes. We worked at 3.5 amps.

The general rules for these spectrographic techniques have been outlined in a previous paper[7]. We used electrolytic copper electrodes in the form of a microelectrode.

RESULTS

From the test carried out on a macrochemical scale, we arrived at the results presented in the Table III, determining the barium fractions that pass into the filtrate by volumetric means and in the presence of barium rhodizonate.

On the other test we obtained experimental results by spectrographic determination of the barium that passes into the filtrate, following the technique explained above.

The results are shown in the Table IV.

In order to prove the perturbing effect of vanadate ion on barium ions, similar tests were carried out but in the absence of aluminium. When the pH values we used were reached barium precipitated in the form of vanadate, which prevented the detection of the barium ions in the filtrates, within concentration limits for both ions similar to those usually found in ordinary problems.

TABLE III

Test	Al	VO_3^-	Ba added	Ba found
a)	25 mg	150 mg	50 mg	24 mg
	50 ,,	150 ,,	50 ,,	34 ,,
	75 ,,	150 ,,	50 ,,	43 ,,
	100 ,,	150 ,,	50 ,,	37 ,,
b)	50 mg	50 mg	10 mg	3 mg
	50 ,,	50 ,,	20 ,,	8 ,,
	50 ,,	50 ,,	30 ,,	15 ,,
	50 ,,	50 ,,	40 ,,	18 ,,
c)	50 mg	—	10 mg	9 mg
	50 ,,	—	20 ,,	19 ,,
	50 ,,	—	30 ,,	29 ,,
	50 ,,	—	40 ,,	39 ,,
d)	25 mg	30 mg	25 mg	12 mg
	25 ,,	60 ,,	25 ,,	7 ,,
	25 ,,	90 ,,	25 ,,	7 ,,
	25 ,,	120 ,,	25 ,,	4 ,,

References p. 207.

TABLE IV

Test	Al	VO_3^-	Ba added	Ba found
a)	5 mg	15 mg	5 mg	3.92 mg
	10 ,,	15 ,,	5 ,,	5.10 ,,
	15 ,,	15 ,,	5 ,,	4.88 ,,
	20 ,,	15 ,,	5 ,,	4.72 ,,
b)	10 mg	10 mg	0.5 mg	0.49 mg
	10 ,,	10 ,,	1.0 ,,	0.64 ,,
	10 ,,	10 ,,	2.0 ,,	—
	10 ,,	10 ,,	4.0 ,,	3.05 ,,
c)	10 mg	—	0.5 mg	0.39 mg
	10 ,,	—	1.0 ,,	1.01 ,,
	10 ,,	—	2.0 ,,	1.78 ,,
	10 ,,	—	4.0 ,,	4.00 ,,
d)	10 mg	5 mg	5 mg	5.17 mg
	10 ,,	5 ,,	5 ,,	4.77 ,,
	10 ,,	20 ,,	5 ,,	3.60 ,,

DISCUSSION AND CONSIDERATIONS

Test a

With both the scales of concentration we have used, we observed in test *a* the appearance of a maximum that indicates a minimum retention of barium as a consequence of the fact that, under these conditions, the aluminium acts principally on the vanadate (Fig. 2). A point is reached where the excessive quantity of aluminium permits the retention of all the vanadate, and then an excess of aluminium may cause loss of barium by co-precipitation. The ascending sections of the curves indicate that the more the concentration of the hydroxide

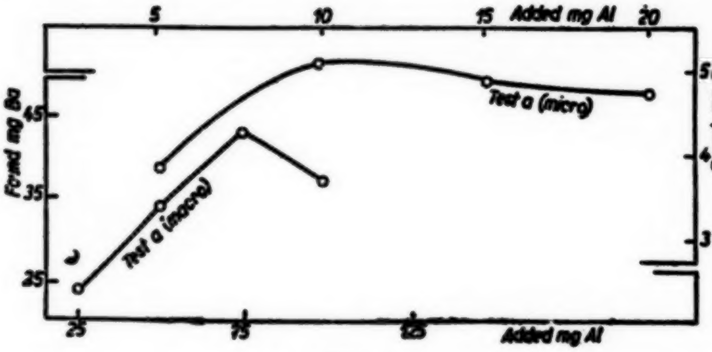


Fig. 2.

References p. 207.

rises, the less is the loss of barium caused by the presence of vanadium.

The descending sections imply that the retention of barium has already occurred on account of the aluminium excess. The maxima found for the macro- and microchemical scales are displaced, a fact that corresponds to what we had foreseen theoretically, when we intentionally used a greater quantity (relatively) of aluminium in the presence of barium in the microscale tests, 5, 10, 15 and 20 mg Al, instead of 2.5, 5, 7.5 and 10 mg, as should have been used under parallel conditions for the same test carried out on the macrochemical scale.

As there is a relatively greater concentration of aluminium, it is possible to obtain earlier a state of total retention of vanadium, the maximum being displaced towards the left. This test proves once more the veracity of our affirmation.

Tests b and c

With these tests we wished to make a comparative study of the behaviour of aluminium hydroxide when accompanied only by barium and when its surface has previously retained vanadate ions.

The behaviour must be different as the characteristics of the surface vary, and a greater co-precipitation of barium is to be expected on account of the influence of the vanadium retained on its surface, because according to PANETH AND FAJANS' precipitation rule, a substance is the more strongly adsorbed, the more insoluble the compound which is formed with the ions of the grating. As in this case it is to be expected that the surface of the hydroxide has a cover of vanadate ions and as, under our working conditions, the pH of the medium gives rise to a difficultly soluble compound of vanadate and barium, the retention will logically be greater than that obtained in test *c* (Fig. 3). These considerations are confirmed by the results shown in Tables III and IV.

It is also advisable to prove that the phenomenon produced under these circumstances is also an adsorption phenomenon, and that the loss is not due to

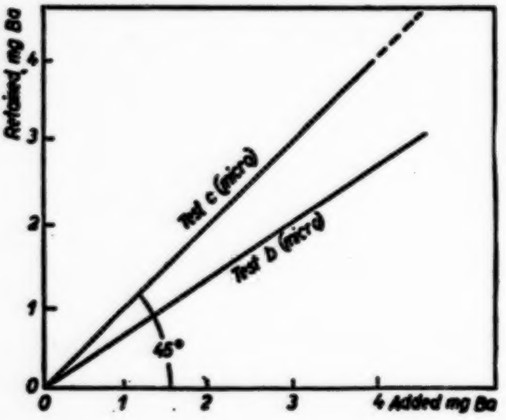


Fig. 3.

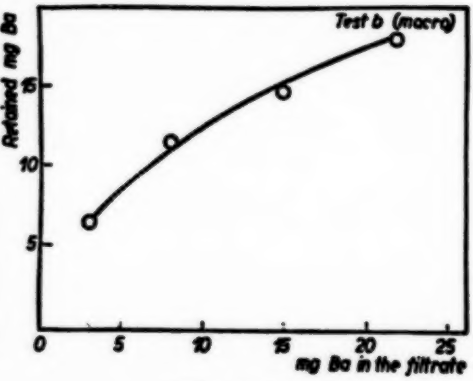


Fig. 4.

References p. 207.

the precipitation of barium as barium vanadate. For this reason, we have presented the values obtained on a graph with uniform scales showing the retained quantities in the ordinate and the barium concentrations of the filtrates in the abcissa (Fig. 4), thus obtaining a curve that corresponds to the characteristics of an isotherm of adsorption, which has been proved by a graph on logarithmic paper.

Test d

This test proves clearly the perturbing effect of the vanadate on barium, by revealing how the barium concentrations in filtrates diminish when the vanadate concentrations present rise (see Fig. 5), arriving at a point where, on account of the great vanadate excess in relation to the amount of aluminium present, the barium concentrations in the filtrates are rather small, although a sufficient concentration passes to be determined by the volumetric method which we are using.

However, it will be observed that, although the vanadium concentrations are exceedingly great, by comparison with the aluminium and barium present, some barium always passes into the filtrate as a fact of the presence of the aluminium as an inhibitor.

In all these tests there exists a marked parallelism between the values corresponding to macro- and micro-analytical concentrations, and they show the same behaviour in all the cases studied, which proves the excellent results that can be obtained by applying spectrographic techniques to our problem.

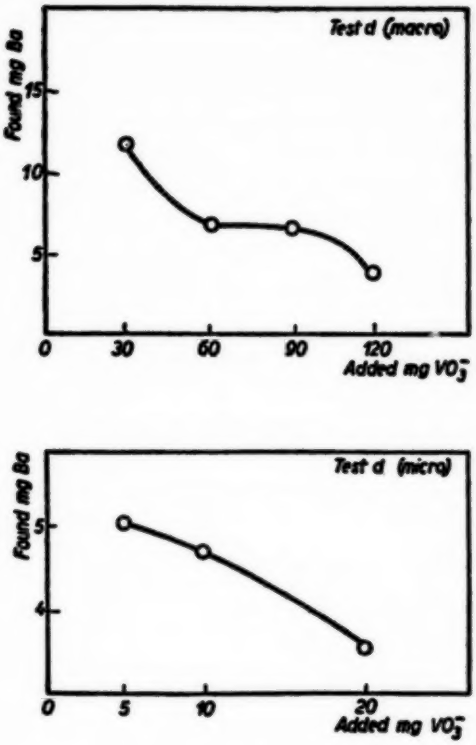


Fig. 5.

METHOD AND DISCUSSION

The working method we give reduces as much as possible the perturbations that the vanadate ions produce in the analysis of barium, advantage being taken of maximum inhibiting effects of aluminium hydroxide. For the working conditions corresponding to test *a* macro, one observes a marked parallelism between increasing aluminium concentrations and barium concentrations in filtrates, at constant vanadate ion concentration.

It is therefore important to avoid great excesses of aluminium which may produce this secondary effect, and thus we consider as optimum those concentrations of aluminium hydroxide which are sufficient to retain the total amounts of vanadium present, but have no secondary effect on the barium.

In this way, regarding as optimum an aluminium concentration of 80 mg, according to graph of the Fig. 2 in test *a*, we can be sure that all the vanadium that may be present in the test material studied will be entirely retained.

From the results corresponding to the test *b* and *c* (micro and macro), we have deduced, on comparing them, that the amount of barium co-precipitated was influenced by the presence of vanadium, and we found that, for constant aluminium concentration, less barium passed into the filtrates when the hydroxide was in presence of vanadate ions, than when it acted only on the barium.

On reducing the amount of co-precipitated barium, and with the lowering of the concentration of vanadium present, the barium losses that may occur through excess of aluminium hydroxide will be so small that they will not cause serious interference in the subsequent determination of barium.

We may meet a problem where besides vanadium, elements such as chromium and aluminium are present which, as shown in our first published tests, may also retain the vanadium by a co-precipitation process. However, when vanadium is present, the previously mentioned 80 mg of aluminium must always be added to the solution. In this way we may be absolutely sure that we have eliminated the vanadium completely, and have at the same time avoided its perturbing effect on the barium. It is also worth while to test previously the presence of aluminium in the test solution. This can easily be done by the use of aluminon. We consider it more convenient to add aluminium, in every case of the problem, whether aluminium is present in the initial sample or not, especially in view of the weak co-precipitating effect of this hydroxide for barium. An optimum concentration of aluminium will be found that must be added to problems in micro-scale containing also vanadium.

In Table IV corresponding to micro test *a*, it can be seen that the barium concentration in the filtrates reaches a maximum for an aluminium concentration of 10 mg. Therefore we propose this approximate concentration of aluminium ion for addition to the semimicro- and micro-analytical problems where it is important to avoid the perturbing effect of vanadate ion on barium.

The pH in all cases must be held between 4.2 and 6.2, at which almost complete precipitation of aluminium hydroxide occurs.

SUMMARY

The adsorbing power of aluminium hydroxide for vanadate ions, having been studied in earlier works, is used to avoid the masking of barium ions resulting from the presence of vanadate ions in test material of qualitative analysis, where the vanadate ion hinders the detection of barium at the corresponding point during the systematic analysis.

Various experimental conditions were studied at different concentrations corresponding to ion concentrations of macro-, semimicro- and micro-analytical type.

At lower concentrations we applied quantitative spectrographic techniques, using the co-precipitation process.

References p. 207.

RÉSUMÉ

Le pouvoir adsorbant de l'hydroxyde d'aluminium envers les ions vanadiques, étudié lors de travaux précédents, a permis le masquage du vanadium, en vue de la recherche qualitative du baryum.

Différentes conditions expérimentales ont été étudiées pour effectuer les essais à l'échelle macro-, semimicro- et microchimique.

Pour les concentrations les plus faibles, les auteurs ont appliqué des techniques spectrographiques quantitatives, en utilisant le procédé de coprécipitation.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Adsorptionsfähigkeit von Aluminiumhydroxyd für Vanadationen, welche in früheren Arbeiten untersucht worden war, gestattet die Maskierung der Vanadationen und ermöglicht so den qualitativen Nachweis des Bariums in Untersuchungsmaterial, welches beide Ionenarten enthält.

Die experimentellen Bedingungen für Macro-, Semimicro- und Micro-Versuche wurden ermittelt.

Für geringe Konzentrationen wurden quantitative spektrographische Methoden unter Zuhilfenahme des Kopräzipitationsprozesses zur Anwendung gebracht.

REFERENCES

[1] F. Burriel Martí and E. Fernández Caldas, *Anales fís. y quím. (Madrid)*, 46 (1950) 32.

[2] S. Kallmann, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 449.

[3] R. Strebinger and L. von Zombory, *Z. anal. Chem.*, 79 (1930) 1;
Idem, 105 (1936) 346.

[4] A. Mutschin and R. Pollak, *Z. anal. Chem.*, 106 (1936) 385.
Idem, 107 (1936) 18.
Idem, 108 (1937) 8.
Idem, 108 (1937) 309.

[5] C. C. Miller *J. Chem. Soc.*, 143 (1940) 401.

[6] F. Burriel Martí, J. Ramírez-Muñoz and E. Fernández Caldas, *Anales fís. y quím. (Madrid)*, 136/37 (1951) 495 (pp. 504-510).

[7] F. Burriel Martí, J. Ramírez-Muñoz and E. Fernández Caldas, *Anales fís. y quím. (Madrid)* (in press)

Received May 21st, 1951

ON THE IODOMETRIC DETERMINATION OF THE BROMIDE ION

by

ZOLTÁN G. SZABÓ AND LÁSZLÓ CSÁNYI

University of Szeged, Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, Szeged (Hungary)

As bromate can readily and accurately be measured iodometrically it is most suitable to reduce the determination of the bromide ion to the measurement of bromate. In this case the equivalent weight of the bromide ion is the lowest, thus slight amounts can also be determined very accurately. On carrying out the oxidation with chlorine the estimation has further advantages:

a) The oxidation by means of chlorine can be performed readily, its excess can be easily removed, and in the course of the oxidation no products form interfering with the procedure.

b) Even large amounts of the chloride ion do not either interfere with the determination.

c) On using this method we meet with the least disturbances, thus their elimination is greatly simplified.

The determinations of bromide — based on oxidation with chlorine — hitherto reported in the literature can be characterized briefly as follows: The basic method by means of boric acid-alkali buffer was elaborated by VAN DER MEULEN[1]. Independently of the latter author one of us (SZABÓ)[2] carried out the oxidation of bromide in the presence of potassium hydrocarbonate. D'ANS AND HÖFER[3] used primary and secondary phosphate as buffer. Their experiments were checked by KOLTHOFF AND YUTZY[4]. WILLARD AND HEYN[5] employed an acetate buffer, ALICINO, CRICKENBERGER AND REYNOLDS[6] sodium hydroxide phosphate. DOERING'S[7] work ought also to be mentioned, he adjusted the medium by addition of calcium carbonate.

The analyses carried out with the methods mentioned above did not always give satisfactory results. It seemed reasonable to reinvestigate the exact conditions of the oxidation of bromide in order to be able to work out a procedure which can be satisfactorily applied.

The authors of the enumerated methods do not furnish particular data concerning the oxidation steps of bromide ion, whereas this is of fundamental significance also from the analytical point of view. At any rate the equation undoubtedly reveals the dependence of the oxidation upon the pH.

References p. 216.

$$(1)\ Br^- + 3\,Cl_2 + 3\,H_2O = BrO^-_3 + 6\,Cl^- + 6\,H^+$$

On carrying out approximative calculations — utilizing the oxidation potentials — it can be shown, according to the above equation, that in a medium of pH = 0, the conversion ratio is

$\frac{[Br^-]}{[BrO_3^-]} = 1.3 \cdot 10^{-1}$, at pH = 4 $1.3 \cdot 10^{-25}$ and

pH = 8 $1.3 \cdot 10^{-49}$, respectively.

However, the brutto change illustrated in equation (1) does not interpret the fact that the decrease of the hydrogen ion concentration increases the rate of the bromate formation and its total amount, only till a certain value of pH is attained, while it exerts inhibiting effect in the case of the pH values exceeding 9.6. The purpose of this paper is to investigate this problem by virtue of experimental facts.

On oxidation of bromide two main steps can be distinguished[12]. In the course of the first one bromide is converted on the action of chlorine — without liberating bromine — to hypobromite, or bromine chloride respectively, further oxidation only taking place in the second step.

The experiments of FARKAS AND LEWIN[8] demonstrate unequivocally that in an alkaline medium exceeding pH = 9.6 bromate does not at all form. The authors mentioned in the introduction suggest — if also not in complete agreement — that a medium of pH 5-8 is the most favourable for the formation of bromate. According to our experiments a range of 6.5-7.5 pH was found to be the most suitable for the first step of the oxidation of bromide. In this case quantitative oxidation takes place in 20-50 min. In order to establish these conditions the experiments were set up in the following manner. In tests 1, 2 and 3 (Table I) 50 ml of a buffer solution of great capacity were added to the weighed potassium bromide as well as the chlorine water needed for the oxidation. It was heated for the time recorded on the table at 80° C and on cooling the pH controlled and the formed bromate titrated. There was no deviation in the pH before and after the treatment of the test.

Experiment 4. To the sample containing bromide and chlorine water 1 g borax and 1 g potassium bicarbonate was added. On instantaneous measuring of the pH it amounted to 6.1, and 5 minutes later to 6.7. After heating for 10 min the alkalinity increased, owing to the conversion of potassium bicarbonate to carbonate, to pH = 9.64.

By increasing the alkalinity of the medium somewhat, but in no case above pH = 9 the time of oxidation cannot be diminished.

Whereas, on increasing the alkalinity of the medium after the first period of the

TABLE I

THE FORMATION OF BROMATE AS THE FUNCTION OF TIME AND pH

Exper.	Taken Br mg	Oxidation		Found Br mg
		time min	subsequently measured pH	
1.	21.783	5	3.0	0.927
		,,	5.40	16.160
		,,	6.03	16.29
		,,	6.53	16.301
2.		5	6.3	17.112
		50	6.3	21.656
3.		5	7.4	18.64
		10	7.4	20.66
		15	7.4	21.19
4.		5	6.7	17.83
		10	9.64	21.71

oxidation to pH = 9.6, the time of the bromate formation diminished to half of the former, to 10-15 min.

On cooling the sample after the first step of the oxidation had been completed further bromate formation could not be observed, even after several hours had elapsed.

TABLE II

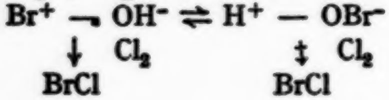
Exper.	Temp.	Taken Br mg	Time min	Found Br mg
1.	+80	12.26	5	4.16
2.	,,		,,	4.32
3.	—6		275	3.68
4.	,,		,,	4.07

Procedure of the experiments 3, 4: after treating the sample as in experiments 1 and 2, it was cooled to —6°C and kept at this temperature for $3^1/_2$ hours after which the excess of chlorine was removed and the formed bromate determined.

Considering these facts the first step of the oxidation of bromide may consist of the following processes:

I. a) $2\,Br^- + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2\,Cl^-$

b) $Br_2 + H_2O \rightarrow BrOH + H^+ + Br^-$

c) 

$$\begin{array}{ccccc} Br^+ & — & OH^- \rightleftharpoons H^+ & — & OBr^- \\ \downarrow Cl_2 & & & & \updownarrow Cl_2 \\ BrCl & & & & BrCl \end{array}$$

Reaction I a) is independent of the pH, whereas steps b) and c) depend to a great extent on the hydrogen ion concentration. This points to the fact of the possibility of the formation of two electromer hypobromous acids corresponding to the medium. These assumptions are supported by the observations of FÖRSTER AND JORRE[9], as well as by the spectroscopical investigations of SCHÄFER[10]. Furthermore, it seems very probable that only one of the electromers enables the formation of bromate. The observation that on the addition of chlorine, liberation of bromine does not take place, is helpful for reaching a decision as to which of the electromeric forms can exist below pH = 9.6. The absence of free bromine indicates that it is immediately converted to bromine chloride on the action of the excess chlorine present. On examining the bromine chloride, a $Br^+ — Cl^-$ polarity was established, thus the transitorily formed $Br^+ — OH^-$ must also show a corresponding polarity.

Thus the second main step of the oxidation, the formation of bromate, may be built up as follows:

II. a) $Br — OH + 2\ BrOH = HBrO_3 + 2\ HBr$
$H — OBr + 2\ H — OBr \leftrightarrow HBrO_3 + 2\ HBr$
α) $BrCl + 2\ Cl_2 \rightarrow BrCl_5$
β) $BrCl_5 + 3\ H_2O \rightarrow HBrO_3 + 5\ HCl$

It is known that reaction I b), the hydrolysis of bromine, is very slow although the modification of its rate in the presence of chlorine and chloride ions has not yet been examined. Therefore reaction II a) can also be assumed.

Our experience is that an increase in the pH after the first oxidation step raises the rate of the quantitative bromate formation thus rendering probable reactions IIα) and IIβ) as contrasted with the disproportionateness. This is strongly supported by the fact that bromate formation in a suitable medium does not require a high chloride concentration. However, if the medium is already initially more alkaline than in the most favourable case (*e.g.* pH = 8.5 - 9.0) a quantitive bromide conversion may still be attained in the presence of a high chloride concentration, whereas in its absence this does not take place. The accelerating effect of the temperature on the bromate formation supports the running down of both reactions (IIα and IIβ). The same holds good concerning the results listed in Table II.

According to the facts mentioned above it can be seen that the first rapid and complete oxidation step — consisting of the formation of hypobromous acid or bromine chloride — necessitates a medium of pH = 6.5 - 7.5, whilst a subsequent slight alkalizing of the initial, almost neutral medium, leads readily to the end product, to bromate, showing clearly that a stable buffer system in the solution is not desirable. Thus namely only either the initial lower pH or the final higher one can be adjusted, This apparently difficult task can be solved by means of potassium bicarbonate. The initial application of 1 g of potassium bicarbonate in a volume of 60-100 ml produces pH = 7 - 7.5 since the chlorine water employed always containing hydrochloric acid diminishes the alkalinity. In the course of the oxidation carried out under heating the potassium bicarbonate is converted to carbonate, thus the alkalinity increases. After one hour the pH of the medium increases to about 10-10.5. As the time of oxidation does not last longer than half an hour, the final alkalinity never exceeds a pH = 8.5-9.5. This is the advantage of employing potassium bicarbonate.

Potassium bicarbonate can, however, also neutralize the acid contained in the chlorine water added to the sample. This takes place under vigorous effervescence, and the evolution of carbon dioxide — causing bumping — may lead to a negative error. This can, however, easily be overcome by adding borax, in addition to potassium bicarbonate, to the solution. The former neutralizes the acid, consequently carbon dioxide hardly forms. The use of borax has yet another significant advantage at the initial adjustment of the pH due to the fact that, on neutralizing the acid contained in the chlorine water, boric acid forms, diminishing the pH and increasing the concentration of the hypochlorous acid which is the chief oxidizing agent. However, the borax-boric acid system has not got the capacity to inhibit the desired alkalizing of the medium by formation of carbonate.

In the light of these considerations let us now discuss VAN DER MEULEN's procedure, in which the pH of the medium is initially 10.5, diminishing after the addition of boric acid to 8.5. Thus just the reverse of the favourable conditions outlined above is induced, inhibiting a smooth oxidation. However, by the prolongation of the reaction and by increasing the excess of the oxidizing agent, good results may after all be achieved. This is to a great extent promoted by the presence of a high sodium chloride concentration shifting the equilibrium I.c. in the direction of the bromine chloride formation, although, from the point of view of the pH the conditions are not favourable.

But a high salt concentration interferes with the indication of iodine-starch at the titration of the bromate. The delay of the end point is rather a result of the high salt concentration than of the slackness of the bromate-iodide reaction assumed by VAN DER MEULEN, as this delay also occurs in the case of the bromate and iodide reaction having sufficient time to run down. To overcome this difficulty he suggested the use of molybdate as catalyst, which certainly accelerates the reaction giving, however, rise to another source of error, owing to the chlorate formed as by-product of the oxidation. Molybdate accelerates the reaction of chlorate-iodide in the same manner as that of bromate-iodide causing a positive error. This was termed chlorate error, and depending on the rate of the titration it may amount to 0.5-1.0 per cent. About the same holds for the other methods which will hence not be discussed in detail in this paper.

Let us now deal briefly with the quantity and quality of the oxidizing agent. Considering that the oxidation is a complex and branching process it undergoes several reactions leading to the loss of a part of the oxidizing agent (*e.g.* the formation of chlorate, the thermal decomposition of hypochlorous acid, etc.), necessitating the employing of appreciably larger amounts of chlorine than the theoretical. Thus it seems advisable to introduce the chlorine dissolved in water into the reaction mixture. Chlorine water can be prepared most quickly from pure substances by introducing chlorine gas into distilled water cooled to 0° C, having previously bubbled it through concentrated sulphuric acid and distilled water. As a suitable flow rate the preparation of 1 litre of chlorine water — sufficient for about 30 analyses — lasts approximately 12-15 min. On introducing the chlorine, yellowish-white flocks of chlorine hydrate are precipitated which deposit on the bottom of the vessel. Before use, to ensure an equal distribution, it is shaken, and the chlorine water containing the chlorine hydrate pulp is added to the sample. The chlorine water prepared in this way has the great advantage that its chlorine content is considerably higher, and that, owing to the presence of chlorine hydrate, it can be stored at 0° for a fairly long time.

Using a 80-100 fold excess of chlorine, and a suitable medium the reaction takes place in 10-15 min quantitatively. An increase in temperature accelerates the reaction, but it is limited by the thermosensitivity of the bromate and the escaping of chlorine. The sample, the initial volume of which is 50-60 ml, is placed on an asbestos wire gauze into a beaker and condensed in 20 min to 10-20 ml. During this time the reaction is completed and the greater part of the excess chlorine expelled. The residual chlorine can be removed by means of phenol. Though phenol does not instantaneously bind the chlorine, however, under the prescribed experimental conditions, chlorine can no more be observed 5 min after its addition even in traces. A practical device should still be mentioned. Subsequently to the binding by phenol, interfering oxidizing components *e.g.* chlorite, may still be in the solution. Their indirect removal by phenol is carried out as follows: potassium iodide is added to the still alkaline solution, before beginning the iodometric measurement of bromate. In this case the chlorine present possibly not yet bound, hypochlorous acid and chlorite liberate equivalent iodine which is instantaneously bound by phenol, thus ensuring their certain removal. It should be remarked that the phenol-iodine reaction does not later cause any errors owing to phenol only binding iodine in alkaline and not in acid medium. Whereas the bromate-iodide reaction only takes place in acid medium.

It is essential to avoid the employment of molybdate to eliminate the chlorate error.

Summarizing the enumerated facts the procedure is as follows: A mixture consisting of borax 1.0 g and potassium bicarbonate 1.0 g is introduced into the bromide solution (0.1-25.0 mg Br) to be examined and, depending on the bromide quantity, the required amount of chlorine water containing chlorine hydrate is added. Even for the maximum quantity of bromine 35-40 ml of chlorine water are sufficient. The sample is heated on an asbestos wire gauze over a gentle flame till vigorous evaporation sets in. The heating is continued till the volume of the sample is condensed to 10-20 ml. After removing from the flame it is diluted with 50 ml distilled water, the chlorine remaining in the sample is bound by the addition of a phenol solution (5 per cent). After the elapse of 6 min, during which the beaker is covered with a watch-glass, about 1 g of potassium iodide is added to the solution which is dissolved by shaking. When the potassium iodide is dissolved the sample is acidified by addition of 20 ml of 20 per cent sulphuric acid and after the elapse of further 5 min the liberated iodine is titrated with 0.05 or 0.01 *N* thiosulphate, respectively, using starch as indicator.

The results of the analyses carried out according to the above prescription are summarized in **Table III.**

TABLE III

No	Taken Br mg	0.05 *N* Thiosulphate ml	Found Br mg	Average Br mg	Difference	
					mg	%
1.	1.380	2.072	1.380	1.368	—0.012	—0.87
2.	,,	2.036	1.356			
3.	2.759	4.054	2.70	2.748	—0.011	—0.40
4.	,,	4.108	2.736			
5.	,,	4.184	2.786			
6.	,,	4.148	2.763			
7.	5.519	8.23	5.482	5.517	—0.002	—0.04
8.	,,	8.40	5.594			
9.	,,	8.23	5.482			
10.	,,	8.27	5.510			
11.	13.80	20.53	13.68	13.72	—0.08	—0.58
12.	,,	20.58	13.72			
13.	,,	20.62	13.74			
14.	,,	20.62	13.74			
15.	27.598	41.16	27.413	27.404	—0.194	—0.67
16.	,,	41.20	27.44			
17.	,,	41.16	27.413			
18.	,,	41.08	27.35			

Numerous experiments have been carried out to establish the accuracy of our procedure in the presence of different foreign ions. The results are summarized as follows:

1. The Ag, Cd, Sn, Al, Ca, Sr, Ba, Mg, Na, K, Li, Rb, Be, La, Y, Te, Cs, W, Ce, Bi, SO_4^{-2}, SiO_3^{-2}, PO_4^{-3}, BO_3^{-3}, F^-, Cl^-, CH_3COO^-, $S_2O_3^{-2}$ ions do not interfere with the process. It should be noted that neither the Ce(IV) nor Bi ions interfere with the reaction owing to the following reasons. The oxidizing potential of the Ce(IV) ion approaches that of permanganate yet it does not interfere, since in the weak alkaline medium only slightly soluble cerium dioxide or basic cerium salts form which do not dissolve; thus not liberating iodine on acidification.

The only difficulty arising from the presence of bismuth is the formation of potassium bismuth iodide. The reddish-yellow colour of this compound can be the

References p. 216.

source of errors as the solution keeps its yellowish-brown colour also after the titration of iodine. If, however, the starch solution is introduced in time the estimation may be carried out accurately as the change of colour from blue to orange-red exhibits a sufficient contrast.

2. Pb, Fe, As, Sb, Co, Ni, Mn, Cr, V, iron(II) — and iron(III) — cyanide cause positive errors. These ions reach through the reaction with chlorine a higher state of oxidation, thus liberating iodine when the titration is carried out.

3. Negative errors are caused:

a. by the presence of a great amount of $S_2O_3^{-2}$, S^{-2}, SO_3^{-2}, CNS^-, oxalate, tartrate ions and other organic substances due to their consumption of chlorine.

b. by increasing the alkalinity: OH^-, CO_3^{-2},

c. by: Cu, Fe, Hg, Mo.

The effect of the latter 4 ions must be dealt with in detail.

The effects of the Cu and Fe ions correspond. Their presence even in very insignificant amounts decomposes HOCl and HOBr[11]. They also increase the rate of the chlorine hydrolysis to a great extent. The chlorate forming in the course of the hydrolysis causes a positive error, the chlorate error. However, the bromate formed during the oxidation is no more decomposed by either iron or copper. Under certain conditions iron may also be the source of positive errors. On the one hand, by catalyzing the chlorate-iodide reaction resulting in an excess of iodine. On the other hand, in the presence of iron, phenol does not only bind the chlorine by substitution (trichlor-phenol), but is also itself oxidized by chlorine. The oxidized phenol derivative is probably a compound belonging to the quinone type liberating iodine from potassium iodide.

In the presence of the Hg and Mo ions a negative error, amounting to 10-15 per cent, could be observed. On the basis of our experiments it can be assumed that these ions do not exert any effect on the actual oxidation process. The source of the negative error is due to the catalytic decomposition of the already formed bromate. This could also be demonstrated by a similar treatment of weighed out amounts of bromate. This was, however, not investigated in detail.

1. By treatment with soda, all ions with the exception of lead and the cations of class II are precipitated. After having neutralized the filtrate the cations of class II — with the exception of arsenic and molybdenum — are removed. The precipitate is filtered, well washed, and from the filtrate, acidified with hydrochloric acid, the lead, arsenic and molybdenum are separated by introducing hydrogen sulphide gas. If in the starting material chromium and manganese are present as chromate and manganate respectively, they must first be reduced by means of sulphur dioxide.

2. An easier method, causing less trouble, requiring, however, about the same time, is the liberation of bromine from bromide by means of potassium permanganate and distilling it into an alkaline solution. This alkaline distillate is neutralized with hydrochloric acid and treated according to the procedure.

References p. 216.

SUMMARY

The oxidation of bromide effected by chlorine was investigated and it was established that it runs down in two steps. In the course of the first step in a medium of pH between 6.5-7.5, Br^{+}—OH^{-} electromer hypobromous acid forms. This BrOH electromer leads, on further oxidation, to the product $BrCl_3$ furnishing on hydrolysis bromate. In a medium in which the pH is adjusted to about 8.5-9 the hydrolysis takes place at such a rate that it can be used for analytical purposes.

On the basis of these investigations the determination of the bromide ion amounting to 0.1-25 mg can be carried out rapidly with an error of a few tenths of one per cent. Besides the oxidizings ubstances only iron, copper, mercury and molybdenum ions interfere with the procedure. The interfering ions can either be eliminated by treatment with soda and hydrogen sulphide, or by the distillation of bromine.

RÉSUMÉ

Les auteurs étudient l'oxydation des bromures par le chlore. Cette réaction semble avoir lieu en deux stades: au pH 6.5-7.5, il se forme d'abord Br^{+}—OH^{-} (électromère de l'acide hypobromeux). Ce BrOH conduit ensuite à $BrCl_3$ donnant un bromate par hydrolyse. Au pH 8.5-9, l'hydrolyse est très rapide, ce qui permet une application analytique.

On peut ainsi doser rapidement 0.1 à 25 mg de Br^{-} avec une erreur de quelques 0.1 %. A part les oxydants, seuls Fe, Cu, Hg et Mo gênent. On peut séparer les ions gênants par la soude et l'hydrogène sulfuré. On peut également séparer le brome par distillation.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Oxydation der Bromide mit Chlor wurde untersucht. Festgestellt wurde, dass sie in zwei Stufen verläuft. In der ersten Phase wird bei pH 6.5-7.5 Br^{+}—OH^{-} (elektromere Form der unterbromigen Säure) gebildet. Dieses wird weiter oxydiert und gibt $BrCl_3$ und, nach Hydrolyse, Bromat. Bei pH 8.5 bis 9 geht die Hydrolyse so rasch vor sich, dass sie in der Analyse angewendet werden kann.

Auf diese Weise können 0.1. bis 25 mg Br^{-} mit einem Fehler von einigen % bestimmt werden. Mit Ausnahme der Oxydationsmittel stören nur Eisen, Kupfer, Quecksilber und Molybdän. Die störenden Ionen können mit Hilfe von Soda oder von Schwefelwasserstoff abgetrennt werden. Man kann aber auch die Bromide oxydieren und das Brom abdestillieren.

REFERENCES

[1] J. H. VAN DER MEULEN, *Chem. Weekblad*, 28 (1931) 82.
[2] Z. G. SZABÓ, *Z. anal. Chem.*, 84 (1931) 24.
[3] D'ANS AND HÖFER, *Z. angew. Chem.*, 47 (1934) 73.
[4] I. M. KOLTHOFF AND H. YUTZY, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9 (1937) 75.
[5] H. H. WILLARD AND A. HEYN, *Ind. Eng. Chem.*, 15 (1943) 321.
[6] J. F. ALICINO, A. CRICKENBERGER AND B. REYNOLDS, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 755.
[7] H. DOERING, *Z. anal. Chem.*, 108 (1937) 255.
[8] L. FARKAS AND M. LEWIN, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 19 (1947) 662, 665.
[9] FORSTER AND JORRE, *J. prakt. Chem.*, 59 (1899) 53.
[10] SCHÄFER, *Z. anorg. Chem.*, 97 (1917) 285; 98 (1917) 70; *Z. phys. Chem.*, 93 (1919) 312.
[11] P. FLEURY, *Compt. rend,.* 171 (1920) 171.
[12] L. CSÁNYI, *Magyar Kém. Folyóirat*, 57 (1951) 1.

Received July 19th, 1951

MERCURIMETRIC DETERMINATION OF CHLORIDE WITH DIPHENYLCARBAZIDE DISODIUM DISULFONATE AS AN INDICATOR *

by

JAMES S. PARSONS ** AND JOHN H. YOE
*Cobb Chemical Laboratory, University of Virginia,
Charlottesville, Virginia (U.S.A.)*

A solution of diphenylcarbazide disodium disulfonate with ferric nitrate to form the carbazone and an inert green substance to serve as a color screen was found to give a sharp and reversible endpoint, changing from green to grey to purple, when used as an indicator in the macro mercurimetric determination of chloride.

The titration of chloride with mercuric nitrate is of considerable practical importance[4]. It is a simple, direct titration in which mercuric ions combine with chloride in an acid solution to form slightly dissociated, water soluble mercuric chloride as indicated in the following equation:

$$Hg^{+2} + 2Cl^{-} \longrightarrow [HgCl_2]$$

The method would no doubt receive wider use if a good indicator were available to detect accurately the endpoint. LIEBIG[5,7] used urea and MOHR[8] used potassium ferricyanide as turbidimetric indicators. Later, VOTOCEK[12] recommended sodium nitroprusside and KOLTHOFF AND BAK[3] have further studied mercurimetric methods employing this indicator, which forms insoluble mercuric nitroprusside at the endpoint, producing a faint turbidity. A colorimetric indicator, however, is more desirable. Diphenylcarbazide and diphenylcarbazone, which probably form colored chelate products with mercuric ions, were first suggested by DUBSKY AND TRTILEK[2] and later investigated by ROBERTS[10]. Unfortunately the endpoint with these indicators is not sharp, being characterized by a gradual color development. The mercury complex is only sparingly soluble in water, hence, the colored complex formed near the endpoint does not readily dissolve. The endpoint is improved some by adding a water miscible organic solvent. STURZ[11] sharpened the endpoint by adding an immiscible organic solvent, such as ethyl ether, and observed the color change in the organic layer. In our experiments these variations did not prove to be satisfactory, especially with 0.1 *N* mercuric nitrate solution.

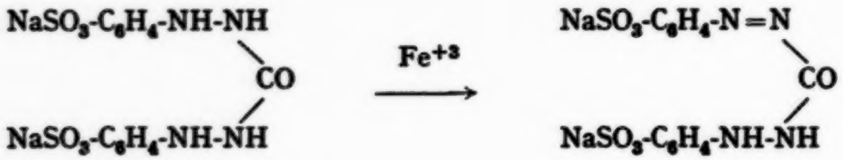
---

* From Ph. D. dissertation of JAMES S. PARSONS.

** Present address, American Cyanamid Company, Bound Brook, New Jersey.

References p. 225.

In order to make the indicator and its mercury complex water soluble sulfonic acid groups were introduced into the aromatic nuclei of diphenylcarbazide. Two analogs in this class of compounds, 1, 5 *bis* (1-naphthyl-4-sulfonic acid) carbohydrazide and diphenylthiocarbazone disulfonic acid, were also synthesed and their indicator properties studied. It was found that only diphenylcarbazide disodium disulfonate[*] [salt of 1,5-bis(1-phenyl-4-sulfonic acid) carbohydrazide] is satisfactory. Diphenylcarbazone disulfonic acid (the oxidation product of the carbazide) is the entity which reacts with mercuric ions and it is best prepared *in situ* from the carbazide by adding an oxidizing agent just before the titration. The oxidation reaction is represented by the following equation:



$$\begin{matrix}NaSO_3\text{-}C_6H_4\text{-}NH\text{-}NH \\ \qquad\qquad\diagdown CO \\ \qquad\qquad\diagup \\ NaSO_3\text{-}C_6H_4\text{-}NH\text{-}NH\end{matrix} \xrightarrow{Fe^{+3}} \begin{matrix}NaSO_3\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}N \\ \qquad\qquad\diagdown CO \\ \qquad\qquad\diagup \\ NaSO_3\text{-}C_6H_4\text{-}NH\text{-}NH\end{matrix}$$

Since the latter compound gives a yellow-orange solution and the mercury complex is violet color, a sharper and better contrasting endpoint is obtained with an inert green color screen.

REAGENTS

Standard mercuric nitrate solution. Dissolve 18 g of analytical grade mercuric nitrate in 100 ml 0.1 *N* nitric acid, filter if necessary and dilute to one litre. The solution should be about 0.1 *N* and have a pH of 2 ±0.1. Standardize against pure sodium chloride.

Diphenylcarbazide disodium disulfonate. Prepare a 2% aqueous solution of diphenylcarbazide disodium disulfonate trihydrate ($(NaSO_3.C_6H_4.NH.NH)_2CO.3H_2O$).

Nitric acid. Prepare a 0.4 *N* nitric acid solution by diluting 25.0 ml of colorless nitric acid, sp. gr. 1.42, to one litre.

Oxidizing Agent and Green Color Screen Solution

(A) Dissolve 20.5 g $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, add 25 ml nitric acid, sp. gr. 1.42, and dilute to one litre.

(B) Prepare a 4 *M* nickel nitrate solution by dissolving 58 g $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ in warm water and dilute to 50 ml.

(C) Mix 25 ml of A with 50 ml of B and dilute to 100 ml.

PROCEDURE

Weigh out an amount of chloride sample or take an aliquot sufficient to give at least a 15 ml titer and dissolve in 50-60 ml water (Note 1). Adjust the pH to 2 by adding 2 ml 0.4 *N* nitric acid (Note 2). To a 25 ml graduate containing 10 ml of water, add 5 drops (0.25 ml) of 2% diphenylcarbazide disodium disulfonate indicator, 1 ml oxidizing solution (C), mix thoroughly for one minute and add to the chloride solution (Note 3). Titrate with standard mercuric nitrate solution to a "warning" neutral grey and finally to a purple hue. The endpoint is sharp. One drop of titrant turns the solution from green to grey and a fraction of a drop produces a purple hue.

Notes: 1. The volume at the end of the titration should be between 75-100 ml

2. If the chloride solution should contain buffer salts, such as sodium acetate the pH must be adjusted to 1.8 to 2.0 either with the glass electrode or indicator paper. Care must be taken not to introduce chloride from the calomel reference electrode.

3. This method of preparing the indicator gives a more uniform formation of the carbazone. If fluoride or phosphate are present in the sample the oxidizing power of the ferric salt is reduced owing to complexation. For simple chloride solutions the indicator and oxidizing agent may be added to the volume of chloride solution which is to be titrated.

Indicator Reaction and Endpoint

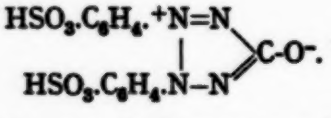
Diphenylcarbazide disodium disulfonate must be oxidized to the carbazone before a color reaction is obtained with mercuric ions. If the carbazide is used alone in the titration, the carbazone is formed by the mercuric ions acting as the oxidizing agent. Although only a small amount of 0.1 *N* mercuric nitrate is actually consumed in the oxidation, the concentration of the carbazone formed varies depending on the rate of titration, causing the amount of color at the endpoint to be variable. Also, the mercurous chloride formed gives a slight turbidity which is objectionable. Ferric nitrate gave the best results as an oxidizing agent for producing the carbazone from diphenylcarbazide disodium disulfonate. It is important not to use an excess of ferric ions because the carbazone is also capable of being oxidized. Moreover, the oxidation should be carried out at pH 2 as provided in the method since the oxidation potential of the carbazide-carbazone system varies with pH.

The reagent reacting with a given amount of mercuric ions was determined (method of YOE AND JONES[13]) by adding various volumes of diphenylcarbazone disodium disulfonate solution (concentration determined polarographically) to a series of solutions containing a fixed amount of mercuric ions and measuring the optical densities. A plot of optical density against moles of reagent shows a break where the optical density levels off at 1 mole of Hg to 2 moles reagent.

The carbazone imparts a yellow-orange color to the solution. At the endpoint, a red-orange color develops before the violet during an interval of less than 0.1 ml of 0.1 *N* mercuric nitrate. If a green dye is present the color changes from green to neutral grey on adding one drop of titrant and then the change to a purple hue is easily detectable on adding 0.02 ml 0.1 *N* mercuric nitrate. A solution containing pure mercuric chloride which would correspond to a 25 ml titer of 0.1 *N* mercuric nitrate, gave a faint red-orange color with 5 mg diphenylcarbazide disodium disulfonate, 2 ml 0.4 *N* nitric acid, and 1 mg ferric ion in a volume of about 100 ml. A neutral grey was obtained on adding 1 ml 2 *M* nickel nitrate or 0.05 ml of 0.1% Victoria Green solution. Hence, the "blank" for this reaction is very small, being less than 0.02 ml 0.1 *N* mercuric nitrate. A number of green dyes were tested as background colors, but nickel ions gave the sharpest contrast and have the advantage of being permanently stable in solution with ferric nitrate.

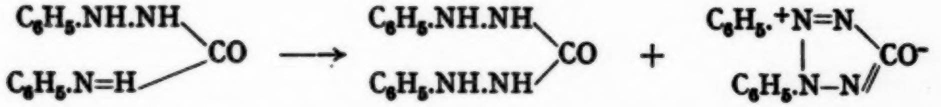
Oxidation Stages and Stability of Indicator

Diphenylcarbazone disulfonic acid was not isolated as the pure sodium salt, although many attempts were made. A polarographic study indicated some of the difficulties. Diphenylcarbazone disulfonic acid (II) ($HSO_3.C_6H_4.NH.NH.CON = N.C_6H_4.SO_3H$) occupies an oxidation level between diphenylcarbazide disulfonic acid (I) ($(HSO_3.C_6H_4.NH.NH.)_2CO$) and BAMBERGER's[1] hydroxydiphenyltetrazolium betain disulfonic acid (III)



. The oxidation of I was followed polarographically. Compound II gave a well-defined wave at slightly above zero applied potential at pH 2 in 0.1 *M* potassium nitrate using a mercury pool as anode. Polarographic data indicated that the height of the wave was proportional to the concentration of II, two electrons were involved in the reduction and the half-wave potential varied with pH; hence, the reduction may be represented by the following oxidation-reduction equation, $I \rightarrow II + 2H^+ + 2e^-$. The polarographic studies further showed that I was only partly oxidized to II before a second wave was detected at about 0.5 volt more negative potential; this wave had a gradual slope and probably represented an irreversible reduction. Oxidation of II to III may take several steps. It was not possible to oxidize I to II quantitatively; either a mixture of I and II or I, II and III was obtained. A solution of diphenylcarbazide disodium disulfonate, with just enough ferric nitrate present so that the betain wave was absent, gave satisfactory indicator action for about three days but then began to decompose. KRUMHOLZ AND WATZEK[6] report that aqueous solutions of the sodium salt of diphenylcarbazone are not stable since the carbazone disproportions, catalyzed by metallic ions, according to the following equation:

References p. 225.



Since diphenylcarbazone disodium disulfonate is unstable in solution, it is best to prepare the indicator as needed. A 2% aqueous solution is stable for at least two months.

Factors Influencing Method

The effect of pH is shown in Figure 1 where the ordinate indicates 0.1 *N* mercuric nitrate or 0.1 *N* sodium chloride required to give the endpoint with 2.5 milliequivalents of mercuric chloride adjusted to various pH's in a total volume that would be present at the endpoint in a chloride titration. The plot in Figure 1 indicates that the pH must be adjusted to 1.9 ± 0.2 in order to keep the error less than 0.05 ml 0.1 *N* mercuric nitrate. At higher acidities the endpoint appears too late because formation of the mercury complex is repressed as indicated in the following equilibrium equation:

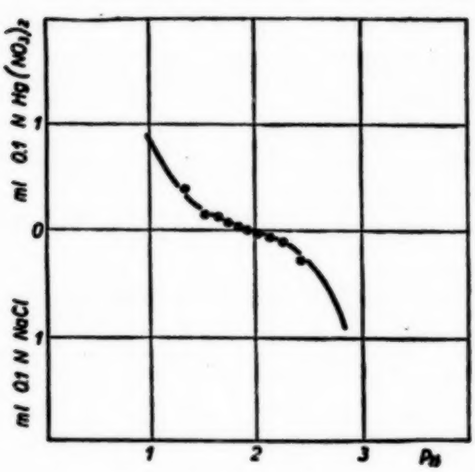
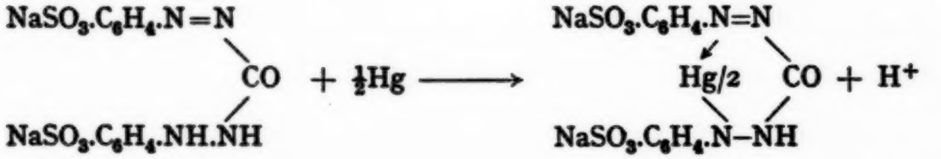


Fig. 1. Effect of pH



Above pH 2 the endpoint appears too soon because the formation of the mercury complex is favored, since the mercuric ion concentration will be greater at higher pH values due to the hydrolysis of mercuric chloride. Furthermore, nickel ions form a colored complex at higher pH values.

The mercuric chloride concentration has a slight effect. It is obvious from the equilibrium expression, $[\mathrm{Hg}^{+2}][\mathrm{Cl}^-]^2/[\mathrm{HgCl}_2] = K$, that more Hg^{+2} ions will be present for the stoichiometric endpoint at the higher HgCl_2 concentration. If the same concentration of indicator is used and the color intensity at the endpoint is the same, slightly less mercuric nitrate would be required at the higher titer. It was found consistently in the standardization of mercuric nitrate that the normality was 1 to 2 parts per thousand higher for a 40 ml titer than for one of 25 ml. Hence, for the highest accuracy the sample titer should be within 5 ml of the standardization titer.

Temperature had no effect on the endpoint over the range 15-40°C.

A "blank" correction of 0.08 ml 0.1 N mercuric nitrate was necessary if the volume of the solution at the endpoint was increased from 100 to 200 ml.

The effect of various salts on the procedure was studied and the results are shown in Table I. All salts were c.p. grade and were tested for traces of chloride by the turbidimetric silver nitrate method where possible. "Blanks" were determined with the added salts and 5 ml of 0.5 N mercuric chloride present. Many of the common cations and anions were included in this study. The results in Table I indicate only a few serious interferences. Phosphate, acetate and ammonium salts lowered the sensitivity of color development at the endpoint when they were present in 10 times the amount of chloride. This is indicated by the higher "blanks" as shown in the table. However, ammonium salts present in the same molar quantity as the chloride had no effect. Phosphates and sulfates gave precipitates with local excesses of mercuric ions but they dissolved easily on stirring. Large amounts of Cu^{+2}, Pb^{+2} and Cd^{+2} obscured the endpoint by giving a color with diphenylcarbazide disulfonate if their concentration was high. Fairly large amounts of Al^{+3} had only a slight effect. The Ni^{+2} and Co^{+2} ions were limited by the color of their ions. The titration may be carried out in the presence of ferric salts if fluoride is present to complex the iron. If hydrogen peroxide is present, ferrous ions must be absent, otherwise the indicator will be destroyed. In the presence of ferrous salts, hydrogen peroxide acts as a strong oxidizing agent. In the absence of Fe^{+2} or other ions having a similar catalytic action the titration may be carried out in the presence of large amounts of hydrogen peroxide.

Precision and Accuracy

Ten titrations were made against measured volumes of a standard sodium chloride solution using the recommended procedure. The results are presented in Table II. The sodium chloride solution was standardized by gravimetric precipitation of chloride as silver chloride. Both burets were calibrated. The standard deviation, $\sigma_{10} = \pm \sqrt{\Sigma d^2/10}$, where d is the deviation of each result from the average, was 0.16 part per 1000 for the normality of the mercuric nitrate (0.1045 N). The accuracy was established by comparison against a sample of pure sodium chloride. The latter passed the purity tests, given by KOLTHOFF AND STENGER [5], and was dried to constant weight at 560° C before use. The sample analyzed 99.91 per cent. sodium chloride (average of four determinations in good agreement).

References p. 225.

TABLE I

EFFECT OF VARIOUS SALTS

Salt Added	Amount mole	Blank ml	NaCl Taken mg	NaCl Found mg	Error mg
$Pb(NO_3)_2$	0.025		146.6	endpoint unsatisfactory	
	0.0025	0.00	146.6, 146.6	146.3, 146.4	−0.3, −0.2
$Cu(NO_3)_2$	0.00025		146.6	endpoint unsatisfactory	
	0.00010	0.00	146.6, 146.6	146.5, 146.4	−0.1, −0.2
$Cd(NO_3)_2$	0.025		146.6	endpoint unsatisfactory	
	0.0025	0.00	146.6, 146.6	146.5, 146.6	−0.1, 0.0
$Mg(NO_3)_2$	0.025	0.09	146.6, 146.6	147.0, 146.9	+0.4, +0.3
$Ca(NO_3)_2$	0.025	0.00	146.5, 146.5	146.8, 146.7	+0.3, +0.2
$Al(NO_3)_3$	0.025	0.00	146.5, 146.5	145.8, 145.9	−0.7, −0.6
	0.0025	0.00	146.6, 146.7	146.8, 146.9	+0.2, +0.2
$Mn(NO_3)_2$	0.025	0.07	146.7, 146.7	146.8, 146.9	+0.1, +0.2
$Ba(NO_3)_2$	0.025	0.00	146.7, 146.7	146:8, 146.9	+0.1, +0.2
$Ni(NO_3)_2$	0.0025	0.00	146.7, 146.7	147.1, 147.1	+0.4, +0.4
$Co(NO_3)_2$	0.00025	0.00	146.7, 146.7	146.6, 146.5	−0.1, −0.2
	higher			Co color interferes	
$FeSO_4$	0.0025	0.00	146.6, 146.6	146.9, 146.8	+0.3, +0.2
$Zn(NO_3)_2$	0.025	0.00	146.6, 146.6	146.5, 146.5	−0.1, −0.1
H_3BO_3	0.025	0.02	146.6, 146.6	146.5, 146.5	−0.1, −0.1
KF	0.025	0.10	146.5, 146.6	146.7, 146.8	+0.2, +0.2
KNO_3	0.198	0.17	146.6, 146.6	146.8, 146.2	+0.2, −0.4
	0.025	0.00	146.6, 146.6	146.7, 146.8	+0.1, +0.2
Na_2SO_4	0.04	0.17	234.3, 234.6	234.6, 235.0	+0.3, +0.4
NaH_2PO_4	0.025	0.27	146.6, 146.6	146.1, 146.2	−0.5, −0.4
NH_4NO_3	0.025	0.39	146.5, 146.5	146.5, 146.6	0.0, +0.1
	0.0025	0.02	146.5, 146.5	146.7, 146.6	+0.2, +0.1
Acetic acid	0.025	0.35	146.6, 146.6	146.8, 146.9	+0.2, +0.3
Oxalate				reduces Hg^{+2} to Hg_2^{+2}	

References p. 225.

TABLE II

PRECISION

ml 0.1033N NaCl	ml N/10 $Hg(NO_3)_2$	Normality $Hg(NO_3)_2$	Deviation parts per 1000	$(Deviation)^2$
40.28	38.70	0.1043_9	0.9	0.81
40.12	38.50	0.1045_2	0.4	0.16
39.93	38.33	0.1044_9	0.1	0.01
40.59	38.95	0.1045_2	0.4	0.16
39.64	38.07	0.1044_4	0.4	0.16
40.54	38.95	0.1043_9	0.9	0.81
39.45	37.86	0.1045_1	0.3	0.09
40.12	38.50	0.1045_2	0.4	0.16
39.11	37.53	0.1045_2	0.4	0.16
41.06	39.43	0.1044_6	0.3	0.09

Number of Determinations = 10
Average = 0.1044_8
σ_{10} = ± 0.16 part per 1000

ACKNOWLEDGEMENT

We desire to express our thanks for funds supplied by the John Lee Pratt Trace Analysis Laboratory in partial support of this investigation.

SUMMARY

A procedure is given for the use of diphenylcarbazide disodium disulfonate as an indicator in the direct titration of chloride with mercuric nitrate. By adding ferric nitrate to form the carbazone and an inert green substance to serve as a color screen, a sharp and reversible endpoint changing from green to grey to purple is obtained. Studies were made on the indicator reaction and other factors, such as mercuric chloride concentration, pH, volume, temperature and the effect of various added salts. The pH must be adjusted to 1.8 to 2.0 for best results. A series of ten determinations on a sample gave a standard deviation of ±0.16 part per thousand.

RÉSUMÉ

On propose une méthode utilisant le diphénylcarbazide disulfonate de sodium comme indicateur, pour le dosage direct des chlorures au moyen de nitrate de mercure (II). Par addition de nitrate de fer (III), permettant la formation du dérivé carbazone, et par addition d'une substance verte inerte, servant d'écran, on obtient un virage net et réversible, vert-gris-pourpre. Des études ont été faites sur l'indicateur et sur les autres facteurs tels: la concentration du chlorure de mercure(II), le pH, le volume, la température et l'effet de divers sels. Le pH doit être fixé entre 1.8 et 2.0. Une série de 10 dosages donne, pour un même échantillon, une déviation de $\pm 0.16^0/_{00}$.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Methode wurde beschrieben, welche das Diphenylcarbazid-disulphonsaure Natrium als Indikator bei der direkten Titration von Chlorid mit QuecksilberII-Nitrat verwendet. Durch Zugabe von Eisen III-Nitrat (zur Bildung des Carbazons) und einer inerten grünen Substanz (als Farbschirm) erhält man einen scharfen reversibelen Farbumschlag von grün zu grau und dann zu purpur. Die Indikator-

reaktion und andere Faktoren, wie QuecksilberII-Chlorid-Konzentration, pH, Volumen, Temperatur und Einfluss verschiedener Salze wurden untersucht. Das pH muss zwischen 1.8 und 2 liegen. Eine Reihe von zehn Bestimmungen an einer Probe ergab eine Standardabweichung von ± 0.16‰.

REFERENCES

[1] E. Bamberger, *Ber.*, 44 (1911) 3743.
[2] J. V. Dubsky and J. Trtilek, *Mikrochemie*, 12 (1933) 315.
[3] I. M. Kolthoff and A. Bak, *Chem. Weekblad*, 19 (1922) 14.
[4] I. M. Kolthoff and E. B. Sandell, *Quantitative Inorganic Analysis*, The Macmillan Co., New York. 1943.
[5] I. M. Kolthoff and V. Stenger, *Volumetric Analysis*, Vol. I and II. Interscience Publishers Inc., New York. 1947.
[6] P. Krumholz and H. Watzek, *Monatsh.*, 70 (1937) 437.
[7] J. Liebig, *Ann.*, 85 (1853) 297.
[8] F. Mohr, *Lehrbuch der Chemisch-Analytischen Titriermethoden*, Vol. II, Braunschweig (1860).
[9] J. S. Parsons, Ph. D. Dissertation (Virginia, 1950).
[10] I. Roberts, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936) 365.
[11] O. Sturz, *Chem. Ztg*, 67 (1943) 57.
[12] E. Votocek, *Chem. Ztg*, 42 (1918) 257.
[13] J. H. Yoe and A. L. Jones, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16 (1944) 111.

Received June 14th, 1951

THE USE OF NAPHTHIDINE AS INDICATOR IN THE DETERMINATION OF ZINC IN METALLURGICAL ANALYSIS

by

G. W. C. MILNER*

Chemistry Division, Atomic Energy Research Establishment, Harwell (England)

INTRODUCTION

Diphenylamine and diphenylbenzidine were the first internal redox indicators to be recommended for the titration of zinc with potassium ferrocyanide[1] and subsequent investigations[2] showed that the accuracy of the results depended mainly upon the conditions of the titration. Recently BELCHER AND NUTTEN[3] suggested naphthidine as an internal indicator for this titration, claiming that the end point was more easily observed than with the previously recommended indicators. Naphthidine changes colour from red to very pale blue green at the end point and no indicator correction has to be applied. A large number of titrations have been carried out in these laboratories comparing naphthidine with the other recommended indicators, and the conclusions of the above workers have been confirmed.

The best results were obtained by using the conditions developed by KOLTHOFF AND PEARSON[2]. In agreement with these workers, low recoveries resulted from the direct titration of the zinc with potassium ferrocyanide using a mechanical stirrer for agitation, but full recoveries were always obtained by quickly adding a small excess of ferrocyanide and back titrating with a standard zinc sulphate solution. Consequently, the back titration technique has been used throughout this investigation. Also, since the titration was observed to work better in sulphuric acid than in hydrochloric acid solutions, all titrations have been carried out in 5% solutions of the former acid. The amounts of potassium ferricyanide and ammonium sulphate needed for each zinc titration proved to be not very critical, but 0.25 ml of a 1% solution of the former and 2 g of the latter reagent have been used throughout for each titration. Full practical details of the recommended back titration procedure are as follows:

"Adjust the zinc solution in a 250 ml conical beaker to be 5% in sulphuric acid, 4% in ammonium sulphate and to have a volume of about 50 ml. Add 5 drops (0.25 ml) of 1% potassium ferricyanide and mix. Add 3 drops of a 1%

solution of naphthidine in glacial acetic acid and mix until the red colour of the indicator becomes fully developed. Then run in the standard potassium ferrocyanide solution in 5 ml portions from a burette with the tap fully open. Mix the solution throughout the addition with a mechanical stirrer and after each 5 ml addition allow a few seconds to ensure complete mixing. Continue the titration until the last 5 ml portion completely discharges the reddish colour of the indicator and then allow the solution to stand for about 3 minutes away from direct sunlight. Back titrate the small excess of ferrocyanide by the dropwise addition of a standard zinc sulphate solution from a 10 ml burette to the development of the red colour of the indicator. Use the mechanical stirrer to mix the solution throughout the back titration."

Details of the investigations carried out in applying this titration to the determination of zinc in various non-ferrous alloys and rubber ashes and of the finally recommended procedures are included in the remainder of this paper.

EXPERIMENTAL

1. *Aluminium Alloys, Aluminium Bronzes and White Metals*

A. *Aluminium Alloys*

In these alloys it proved necessary to separate the zinc from those elements which form insoluble ferrocyanide and so interfere in the ferrocyanide titration. The most convenient method of separation was found to be the conventional method of passing hydrogen sulphide through a buffered formic acid solution of the alloy after the removal of silica and Group II metals. The zinc sulphide precipitate remaining after the filtration was then dissolved in acid prior to carrying out the titration. This procedure is quicker than the widely used mercuric potassium thiocyanate precipitation method[4] because it eliminates the necessity for removing traces of lead from the zinc and the standing period for the precipitation of the zinc mercuric thiocyanate precipitate is also avoided. Full details of the method are as follows:

(a) *Reagents Required*

Mixed acids : — to 700 ml of water add 150 ml of sulphuric acid (sp. gr. 1.84), 75 ml of hydrochloric acid (sp.gr.1.16) and 75 ml of nitric acid (sp.gr. 1.42). Mix thorough y and cool before use.

Hydrogen sulphide wash solution (1) :— saturate 1% sulphuric acid with hydrogen sulphide.

Formic acid mixture: — dissolve 25 g of ammonium sulphate in approximately 50 ml of water. Add 3 ml of ammonium hydroxide (sp.gr. 0.88), 20 ml of formic acid (sp.gr. 1.20) and dilute to 100 ml with water.

Hydrogen sulphide wash solution (2): — dilute 25 ml of the formic acid mixture to 1 litre with water and saturate with hydrogen sulphide.

Indicator solution:— dissolve 50 mg of naphthidine in 5 ml of glacial acetic acid at room temperature.

Potassium ferricyanide (1%):— dissolve 1 g of reagent in 100 ml of water. Store the solution in a dark bottle and discard when more than 5 days old.

Standard potassium ferrocyanide solutions:—

0.0125*M*:— dissolve 5.2785 g of potassium ferrocyanide trihydrate and 0.2 g of sodium carbonate in a final volume of 1 litre.

0.005*M*:— dissolve 2.112 g of potassium ferrocyanide trihydrate and 0.2 g of sodium carbonate in a final volume of 1 litre.

Standard 0.01*M* zinc solution:— Prepare a stock zinc solution [0.05*M*] by dissolving 3.269 g of pure zinc metal in 15 ml of hydrochloric acid (sp. gr. 1.16). When solution is complete, add 100 ml of (1:1) sulphuric acid and evaporate carefully to fumes of sulphuric acid. Cool and accurately dilute to 1 litre with distilled water. Transfer 100 ml of this solution to a 500 ml volumetric flask and dilute to the mark with 5% sulphuric acid as required. Mix thoroughly.

1 ml of solution is equivalent to 0.6538 mg of Zn.

(b) *Range*

From approximately 0.01% to 12% of zinc.

(c) *Special Apparatus*

A motor driven stirrer for mixing the solutions during the titration.

(d) *Procedure*

(1) *For Zinc Contents greater than* 0.05%. Take the following sample weights depending upon the zinc content:—

2.0 g for samples containing less than 2.5% of zinc
1.0 g „ „ „ more „ „ „ „

Attack the 2.0 g sample with 70 ml of mixed acids and the 1.0 g sample with 35 ml of mixed acids in a 650 ml conical beaker, cooling if necessary. When solution is complete, add 20 ml of (1:1) sulphuric acid, evaporate down to fumes of sulphuric acid and continue fuming for 10 minutes. Cool, add 200 ml of distilled water and boil until the solution is complete. Adjust the solution temperature to between 60°-70°C and pass a rapid stream of hydrogen sulphide for 20 minutes. Allow the precipitate to coagulate and filter through a paper pulp pad, collecting the filtrate in a 650 ml conical beaker. Wash the precipitation beaker and pad several times with small qantities of warm (about 50°C) hydrogen sulphide wash solution (1), collecting the washings with the main filtrate.

Boil the filtrate to remove hydrogen sulphide completely and continue boiling until the total volume of the solution is about 250 ml. Cool, add 50 ml of 30% tartaric acid and neutralise the solution with ammonium hydroxide (sp.gr. 0.88) using methyl red as the indicator. Then add 25 ml of the formic acid mixture, heat the solution to between 70° and 80°C and pass a rapid stream of hydrogen sulphide. When the zinc sulphide precipitate appears (Note 1.) add 2 Whatman accelerators macerated to a fine pulp in about 4 ml of water and continue passing the hydrogen sulphide for a further 30 minutes. Allow the precipitated zinc sulphide to coagulate, filter on a paper pulp pad, collecting the filtrate in a 800 ml conical beaker. Wash the precipitation beaker and pad with several portions of the warm (about 50°C) hydrogen sulphide wash solution (2).

Remove the funnel and pad to a 250 ml conical beaker and transfer the pad completely into the beaker with the aid of forceps. Pour 50 ml of (1:1) hydrochloric acid into the 650 ml precipitation beaker and warm to dissolve any possible traces of zinc sulphide adhering to the beaker walls. Then carefully pour the hot acid over the filter funnel sides, collecting it in the 250 ml conical beaker and wash through with hot water. Place a coverglass over the beaker and carefully swirl to break up the pulp pad. Heat the solution to boiling and digest hot for 10 minutes with occasional swirling to ensure complete solution of the zinc sulphide. Filter through a small paper pulp pad into a 250 ml conical beaker, washing with hot water. Add 5 ml of nitric acid (sp.gr. 1.42) and 5 ml of (1:1) sulphuric acid to the resulting solution and quickly evaporate down almost to fumes of sulphuric acid by raising the cover glass on to a glass triangular support. Then make frequent small additions of nitric acid (sp.gr. 1.42) from a dropping bottle to completely oxidise organic matter. Evaporate down to fume of sulphuric acid and continue fuming for about 5 minutes. Cool slightly, wash the coverglass, triangular support and beaker walls with the minimum amount of distilled water and refume for a further period of 5 minutes. Repeat the last procedure, if necessary, to ensure the complete removal of the nitric acid. Cool and dissolve the salts in slightly less than 50 ml of water.

For zinc contents from approximately 0.05% to 5%, dissolve 2 g of ammonium sulphate in this solution before carrying out the titration. Whilst for contents greater than 5%, accurately dilute the solution to 50 ml in a volumetric flask and pipette a 20 ml aliquot into a 250 ml conical beaker. Add to it 30 ml of 5% sulphuric acid, 2 g of ammonium sulphate and mix to dissolve before carrying out the titration. For the most accurate results use the 0.005 *M* potassium ferrocyanide for zinc contents less than 1.25% and the 0.0125 *M* solution for all other contents. Use the 0.01 *M* standard zinc solution for the back titration and adhere strictly to the titration instructions given in the introduction.

(2) *For Zinc Contents less than* 0.05%. Weigh out two separate 2.0 g portions of sample into 650 ml conical beakers and treat them separately exactly as described in (1) above up to and including the precipitation of the zinc sulphide. Combine the two zinc sulphide precipitates by filtering them on to the same paper pulp pad. Dissolve the precipitate in 50 ml of (1:1) hydrochloric acid exactly as in (1) above

and continue up to the ferrocyanide titration, but complete this as follows: —

Dissolve 2 g of ammonium sulphate in the 50 ml of solution. Then add 5 drops of the 1% potassium ferricyanide solution, 3 drops of indicator and exactly 7.5 ml of 0.005 *M* potassium ferrocyanide solution rapidly from a burette. Mix the solution thoroughly and allow to stand for 2 to 3 minutes away from direct sunlight. Back titrate by the dropwise addition of the 0.01 *M* zinc solution in the usual manner.

(e) *Standardisation of the Ferrocyanide Solutions*

The standardisations are accurately carried out by titrating the ferrocyanide solutions against suitable accurately known amounts of zinc. The amounts of zinc necessary to consume reasonable volumes of each ferrocyanide solution can be calculated by assuming that the strengths of these solutions are exactly as prepared by weighing and then it follows that:—

1 ml of 0.0125 *M* potassium ferrocyanide is equivalent to 1.225 mg of zinc
and 1 ml of 0.005 *M* potassium ferrocyanide is equivalent to 0.49 mg of zinc

Transfer the requisite volume of the 0.01 M standard zinc solution to a 250 ml conical beaker and adjust the volume to approximately 50 ml by the addition of 5% sulphuric acid. Add 2 g of ammonium sulphate, 5 drops of 1% potassium ferricyanide solution and 3 drops of indicator. Titrate with the appropriate ferrocyanide solution and then back titrate with the 0.01 *M* zinc solution to the end point. Calculate the zinc equivalent of the ferrocyanide solution in mg per ml, remembering that the volume of ferrocyanide solution used in the titration is equivalent to the mg of zinc in the standard zinc solution taken, plus the mg of zinc in the standard zinc solution used in the back titration.

(f) *Calculation of Results*

Express the ferrocyanide titre as milligrams of zinc (A) by multiplying the zinc equivalent of the ferrocyanide solution in mg per ml by the volume of the titre. Convert the back titration to mg of zinc (B) by multiplying the number of mg of zinc per ml of the standard solution by the volume of the titre. Express the weight of the sample in milligrams (C). Then

$$\text{Percentage of zinc in the sample} = \frac{A-B}{C} \times 100$$

Note

The zinc sulphide precipitate may not be perfectly white, since in samples containing lead, black lead sulphide is also precipitated at this stage. The lead does not interfere, however, in the subsequent volumetric determination.

Results

The recovery of zinc from aluminium alloys by the above procedure was studied by applying it to synthetic alloys containing accurately-known amounts of zinc. In all cases full recovery was obtained as shown in Table I:

TABLE I

ZINC RECOVERIES FROM SYNTHETIC ALUMINIUM ALLOYS

% Zinc present	0.0165	0.033	0.049	0.262	0.52	1.14	3.27	4.90	8.17	11.44
% Zinc recovered	0.018	0.035	0.049	0.266	0.525	1.14	3.25	4.90	8.145	11.49

Also on applying the procedure to the determination of zinc in the British Chemical Standard (B.C.S.) Aluminium alloys and alloys complying with various specifications, excellent agreement was obtained with the gravimetric results as shown in Table II.

TABLE II

COMPARISON OF THE VOLUMETRIC AND CHEMICAL ZINC RESULTS FOR MISCELLANEOUS ALUMINIUM ALLOYS

Percentage Composition

	Type or Specification	Cu	Si	Mn	Fe	Ni	Mg	Ti	Al	Pb	Zn Chem.	Zn Volumetric
1	L24	4.07	0.34	0.51	0.28	2.30	1.40	0.03	Rem	—	0.02	0.019
2	DTD479	4.20	0.43	0.60	0.56	0.125	0.59	—	Rem	—	0.11	0.11
3	BCS216	4.15	0.71	0.54	0.81	0.22	0.53	0.08	Rem	0.01	0.26	0.255
4	BCS181A	4.68	0.39	—	0.51	1.85	1.34	—	Rem	1.51	2.37	2.36
5	DTD683	0.35	0.14	0.27	0.17	—	2.60	0.02	Rem	—	5.43	5.44

The chemical figures for alloys 1, 2 and 5 were obtained by the mercuric potassium thiocyanate procedure[4], whilst the reported figures were accepted for the B.C.S. samples.

B. *Aluminium Bronzes*

These alloys contain very large percentages of copper which must be completely removed from the zinc. The electrolysis procedure proved very satisfactory for the removal of the majority of the copper, whilst the remaining traces were readily separated as copper sulphide. The zinc was next separated from the other alloying constituents by passing hydrogen sulphide through a buffered formic acid solution of the alloy and its determination completed exactly as in A.

(a) *Reagents Required*

The majority of those listed in A together with the following: — Acid mixture — to 250 ml of water in a 800 ml conical beaker, add 75 ml of sulphuric acid (sp.gr. 1.84) followed by 75 ml of nitric acid (sp.gr. 1.42). Mix thoroughly.

(b) *Range*

As for aluminium alloys, but most aluminium bronzes contain less than 1.0% of zinc.

(c) *Special Apparatus*

As for aluminium alloys.

(d) *Procedure*

Dissolve 2.0 g of sample in 50 ml of the nitric-sulphuric acid mixture in a 400 ml squat type beaker. Boil to remove oxides of nitrogen and dilute to approximately 150 ml with water. Electrolyse the solution using a stationary platinum gauze cathode and a rotating platinum spiral anode by passing a current of 3 amperes for about one hour. Then add 0.5 g of urea and wash around the beaker sides with approximately 20 ml of water. Allow the electrolysis to continue for a further 5 minutes and note the condition of the newly-submerged portion of cathode. If it remains unplated or only slightly plated with copper, lower the beaker away from the electrodes and wash them with distilled water before breaking the electrical circuit. If the electrolysis process is obviously not completed, allow it to proceed until the desired result is obtained on a newly-submerged portion of the cathode before stopping the process as described above.

Adjust the temperature of the resulting solution to about 60°C and bubble a rapid stream of hydrogen sulphide through it for about 20 minutes. Allow the precipitate to coagulate before filtering through a paper pulp pad into a 650 ml conical beaker. Wash the precipitation beaker and pad several times with small quantities of warm (about 50°C) hydrogen sulphide wash (1), collecting the washings with the main filtrate. Continue the determination exactly as in A and, since the zinc percentages are usually less than 1%, complete the titration using 0.005 *M* potassium ferrocyanide and 0.01 *M* zinc for the back titration.

(*e*) *and* (*f*) exactly as in A.

Results

The results obtained for zinc on applying this procedure to aluminium bronze samples agreed very closely with the gravimetric results by the mercuric thiocyanate precipitation method, as shown in Table III.

C. *Tin Base White Metals.*

These white metals can be sub-divided into types containing zinc as a minor constituent, in amounts generally less than 1% and under-water bearing metal types containing between 20 and 30% of zinc as an alloying constituent. In all cases it proved necessary to remove the major alloying constituent from the zinc and the most convenient procedure for removing the tin and the antimony consisted of volatilising them off as their halides. The remainder of the Group 2 metals

TABLE III

COMPARISON OF THE CHEMICAL AND VOLUMETRIC ZINC RESULTS FOR MISCELLANEOUS ALUMINIUM BRONZES

Percentage Composition

Sample No	Sn	Pb	Al	Fe	Ni	Mn	Cu	Zn Chemical*	Zn Volumetric
1	0.16	0.03	10.95	2.08	4.15	0.57	Rest	0.84	0.82
2	0.24	0.01	11.02	2.59	4.27	0.57	,,	0.47	0.465
3	0.51	0.02	11.00	2.56	3.75	0.57	,,	0.55	0.56
4	0.32	0.02	9.62	1.49	4.07	0.67	,,	0.39	0.38

* The chemical results were obtained by the mercuric potassium thiocyanate procedure after separating the zinc.

were satisfactorily removed as their sulphides, whilst the zinc was next separated from the remaining alloy constituents by passing hydrogen sulphide through a buffered formic acid solution of the alloy and finally determined exactly as in A.

(a) *Reagents Required*

The majority of the reagents listed in A together with the following: — Brominated hydrochloric acid — saturate hydrochloric acid (sp.gr. 1.16) with liquid bromine.

(b) *Range*

(1) for alloys containing up to about 1% zinc
(2) for alloys containing between 20 and 30% zinc.

(c) *Special Apparatus*

As in A.

(d) *Procedure*

(1) *For Zinc Contents up to about* 1%. Dissolve 1.0 g of sample in about 30 ml of brominated hydrochloric acid mixture in a 500 ml conical beaker. Add further quantities of this acid mixture from time to time if the bromine colour in the alloy solution becomes discharged. Evaporate the solution carefully down to dryness without baking to remove tin and antimony. Add a 5 ml portion of brominated hydrochloric acid and carry out the above evaporation process. If necessary repeat with a further 5 ml portion to ensure the complete removal of the tin and antimony. Then add dropwise a few ml of nitric acid (sp.gr. 1.42), boil the solution to remove bromine and evaporate down almost to dryness. Wash the beaker sides with about 10 ml of water, add 20 ml of (1:1) sulphuric

References p. 244.

acid and evaporate down to fumes of sulphuric acid. Continue fuming for about 10 minutes before allowing to cool. Then add 200 ml of distilled water and boil to give complete solution of the salts. Continue the determination exactly as in A, but use only 10 ml instead of 50 ml of 30% tartaric acid. Complete the titration in the usual manner with 0.005 *M* potassium ferrocyanide solution and 0.01 *M* zinc solution for the back titration.

(2) *For Zinc Contents between approximately* 20 *and* 30%. Dissolve 0.5 g of sample in 25 ml of hydrochloric acid (sp.gr. 1.16) in a 450 ml conical beaker and then add 25 ml of hydrogen peroxide (100 volumes) to give a complete solution of the alloy. Boil gently with a coverglass over the beaker to decompose the excess of hydrogen peroxide. Cool, accurately dilute to 100 ml with water using a volumetric flask and thoroughly mix the resulting solution. Pipette a 20 ml portion (= 0.1 g sample weight) into a 500 ml conical beaker and evaporate carefully down to dryness without baking. Repeat this process twice with separate 5 ml portions of brominated hydrochloric acid to completely remove tin and antimony. Then continue exactly as in (1) above, completing the titration with 0.005 *M* potassium ferrocyanide for the 20% zinc type and 0.0125 *M* potassium ferrocyanide for the 30% zinc type of alloy.

(e) and (f) exactly as in A.

Results

(1) The only standard alloy available with less than 1% zinc was the British Chemical Standard White Metal "B", having the following percentage composition:— Pb 3.86, Sb 7.51, Sn 84.0, Cu 4.08, Fe 0.05, As 0.04, Zn 0.40, Ni, Mg, Al, Bi nil.

The results for zinc on applying Procedure (1) to separate 1 g portions of this alloy were as follows: —

0.43%, 0.43%, 0.43%

(2) Several alloys containing zinc as an alloying constituent were available and the Table IV shows the good agreement obtained between the volumetric zinc results by Procedure (2) and those by the mercuric thiocyanate gravimetric procedure.

D. *Lead Base White Metals*

With these alloys it proved necessary to remove the major alloying constituents before proceeding with the separation of the zinc. In the recommended method tin and antimony are first removed as their volatile halides, followed by lead as sulphate and the remainder of the Group II elements as their sulphides. The zinc is then separated from the other constituents by passing hydrogen sulphide through a buffered formic acid solution of the alloy and finally determined exactly as in A.

TABLE IV

ZINC RESULTS FOR MISCELLANEOUS TIN BASE WHITE METALS

No	Percentage Composition				Zn	
	Cu	Pb	Sn		Gravimetric	Volumetric
1	0.20	0.31	Rest	Fe & Sb in trace am.	21.33	21.33
2	0.20	0.33	,,	,, ,,	20.07	19.99
3	0.17	0.31	,,	,, ,,	20.73	20.51
4	1.68	0.03	,,	,, ,,	28.79	28.81
5	0.21	4.54	,,	Sb 2.08	27.33	27.57

(a) *Reagents Required*

The majority of those listed in A together with the following: —
Brominated hydrochloric acid — saturate hydrochloric acid (sp.gr. 1.16) with liquid bromine.

(b) *Range*

As for aluminium alloys, but most alloys contain less than 1% of zinc.

(c) *Special Apparatus*

As in A together with a Witts filtering apparatus and a No 4 porosity sinter glass crucible.

(d) *Procedure*

Dissolve 2 g of sample in about 50 ml of brominated hydrochloric acid in a 650 ml conical beaker and then carefully evaporate down to dryness to remove tin and antimony; avoid baking the residue at a high temperature. Repeat this process with 10 ml portions of brominated hydrochloric acid until tin and antimony are completely removed. Wash the beaker sides with about 10 ml of water, add 5 to 10 ml of nitric acid (sp.gr. 1.42) and evaporate just to dryness to remove bromine. Add 50 ml of water to the beaker, washing the sides with a further 10 ml and bring to the boil. Boil vigorously to get as complete a solution as possible and if necessary add nitric acid (sp.gr. 1.42) dropwise up to a maximum of 0.5 ml to obtain complete solution of the salts. Whilst the solution is boiling, add 5 ml of 25% sulphuric acid dropwise from a pipette to precipitate the lead almost completely as lead sulphate. Boil the resulting solution for a few minutes, cool down to room temperature and allow to stand for 15 to 30 minutes. Filter off the lead sulphate on to a No 4 sinter glass crucible using a Witts filtering apparatus. Wash the precipitate with 2% sulphuric acid, collecting the filtrate and washing in a 450 ml conical beaker.

Adjust the volume of the solution to approximately 150 ml and then pass hydrogen sulphide for about 20 minutes to precipitate the remaining Group II metals. Digest warm, filter the solution through a paper pulp pad into a 650 ml conical beaker, washing the precipitate with hydrogen sulphide wash solution (1). Boil the filtrate to completely remove hydrogen sulphide and also to adjust the volume to about 200 ml. Add 10 ml of 30% tartaric acid and proceed with the determination exactly as in A. Complete the titration in the usual manner with 0.005 *M* potassium ferrocyanide solution and 0.01 *M* zinc solution for the back titration.

(e) and (f) exactly as in A.

Results

The only suitable alloy available was the British Chemical Standard's White Metal "A", having the following percentage composition: —

Pb 82.6, Sb 12.04, Sn 4.64, Cu 0.33, Fe 0.06, Bi 0.03, As 0.06, and Zn 0.08.

On determining the zinc content of this alloy many times by the above procedure, a result lower than the certified figure of 0.08% was always obtained; the average value being 0.023%. Confirmation that the procedure could also be successfully applied to alloys with higher zinc contents was obtained by adding definite amounts of zinc to different 2 g portions of this alloy before applying the method. A study of the zinc recoveries, shown in Table V, proves that this procedure is satisfactory for determining up to at least 0.5% of zinc in this type of alloy.

TABLE V

RECOVERY OF ZINC ADDED TO A STANDARD WHITE METAL

	% Zn added	Result by above procedure (%)	% Zn recovered
1	Nil	0.023	—
2	0.10	0.126	0.103
3	0.20	0.22	0.197
4	0.30	0.328	0.305
5	0.40	0.431	0.408

2. *Copper — Tin Alloys — Phosphor Bronze and Gun Metal*

Since manganese does not occur in this type of alloy, it was considered more expedient to separate the zinc from the other constituents by an 8-hydroxyquinoline procedure rather than by the hydrogen sulphide method. ROBERTSHAW [5] recommended such a procedure for the determination of zinc in phosphor bronzes and gun metals, but our experience with it showed the following disadvantages:— (1) the technique of dissolving the alloys in sulphuric and nitric acids followed by evaporation to fumes of the former acid was unnecessarily time-consuming.

(2) the adjustment of the alloy solution to the change point of phenol phthalein by adding a sodium hydroxide solution was not easy to accomplish accurately, since the strong colour of the copper tartrate ions seriously masked the colour change of the indicator. For normal types of alloys errors in this adjustment were found to give appreciable errors in the final zinc results. For example, on adding insufficient sodium hydroxide the zinc figures were higher than the true results, possibly due to the coprecipitation of some of the lead as oxinate. Whereas, on adding too much sodium hydroxide, low zinc results were obtained because of the incomplete precipitation of the zinc oxinate.

(3) The method nearly always gave low results for samples containing less than 1.5% zinc, due to the incomplete precipitation of zinc oxinate. Although only a small number of alloys come into this category in actual practice, this behaviour made the method unreliable for the determination of the zinc content of any unknown tin bronze.

Investigations were therefore carried out in an attempt to eliminate the above weaknesses. By using a mixture of hydrochloric acid and hydrogen peroxide, the initial solution of the alloys was considerably speeded up. Many different techniques were investigated in an endeavour to remove the interference in adjusting the pH of the solution to the value suitable for precipitating zinc oxinate. Various indicator solutions of different strengths were tried out with varying degrees of success. Attempts to remove the colour caused by the copper complex ions by adding the potassium cyanide solution just before the change point of phenol phthalein proved unsuccessful. Some of the zinc formed stable cyanide complex ions under these conditions and efforts to break them down before adding the 8-hydroxyquinoline were unsuccessful since low zinc results were always obtained. The best conditions were eventually developed by replacing phenol phthalein by phenol red and then at the change point the colour of the solution changed from a greenish colour to a royal blue.

The third difficulty was overcome by adding magnesium ions to help in the precipitation. Magnesium oxinate also precipitates from solutions of high pH and it was found to assist the complete precipitation of small amounts of zinc oxinate from solution. After filtration the subsequent separation of the two oxinates was easily effected by dissolving them in acid and reprecipitating the zinc oxinate by adjusting the pH of the solution to a value of 5. On finally determining the zinc by the normal procedure of titrating the 8-hydroxyquinoline combined with it with standard potassium bromate, slightly high results were obtained, probably resulting from the incomplete removal of magnesium oxinate. This behaviour is fairly insignificant in alloys of high zinc contents, but the following table of recoveries of accurately known amounts of zinc from synthetic alloys shows that the interference is especially serious in alloys with low zinc contents.

TABLE VI

RECOVERIES OF ZINC FROM SYNTHETIC ALLOYS BY TITRATING THE COMBINED HYDROXYQUINOLINE

% Zinc added	% Zinc recovered	% Difference
5.23	5.28	+0.05
3.92	3.95	+0.03
2.62	2.66	+0.04
1.31	1.35	+0.04
0.78	0.825	+0.045
0.52	0.61	+0.09

Good recoveries of all percentage of zinc were obtained, however, on determining the zinc content of the final precipitate by the ferrocyanide titration technique after destroying the 8-hydroxyquinoline by wet oxidation. This latter part of the procedure proved necessary because of the unsatisfactory end points obtained with the naphthidine indicator in the presence of appreciable quantities of 8-hydroxyquinoline. Full details of this method are as follows: —

(a) *Reagents Required*

Sodium hydroxide (10%) — dissolve 10 g of solid reagent in water and dilute to 100 ml.

Potassium cyanide (9%)—dissolve 9 g of the reagent in water and dilute to 100 ml.

8-Hydroxyquinoline (2%) — dissolve 5 g of 8-hydroxyquinoline in 15 ml of glacial acetic acid and dilute to 250 ml with water.

Sodium potassium tartrate (30%) — dissolve 30 g of reagent in water and dilute to 100 ml.

Sodium potassium tartrate (%) — dissolve 2 g in water and dilute to 100 ml.

Acetate buffer (pH 5) — dissolve 60 g of sodium acetate in 220 ml of 1.0 *N* hydrochloric acid and filter before use.

Buffer wash solution — dilute 50 ml of the above solution to 1 litre with water.

Magnesium sulphate (4%) — dissolve 4 g of reagent $MgSO_4.7H_2O$ in water and dilute to 100 ml.

(b) *Range*

Up to approximately 6.0%.

(c) *Special Apparatus*

As for aluminium alloys.

(d) *Procedure*

Dissolve 0.5 g of sample in 5 ml of hydrochloric acid (sp.gr. 1.16) in a 250 ml conical beaker by the gradual addition of 10 ml of hydrogen peroxide (100 vol.). Boil off the excess hydrogen peroxide, then add 1 ml of 4% magnesium sulphate solution and 20 ml of 30% sodium potassium tartrate solution. Mix the solution well, add the 10% sodium hydroxide solution from a burette up to the change point of phenol red indicator (the colour changes from greenish to a royal blue at the change point) and add 15 ml in excess. Then add 25 ml of 9% potassium cyanide solution, followed after mixing by 20 ml of the 8-hydroxyquinoline solution. Place a cover glass over the beaker, bring the solution to the boil and digest for about 2 minutes. Filter through a Whatman No 40 filter paper, washing at least eight times with a hot 2% sodium potassium tartrate solution and finally twice with hot water.

Dissolve the precipitate into a clean 250 ml conical beaker by carefully pouring 10 to 15 ml of hot (1:1) hydrochloric acid over it and washing through with hot water. Add a few drops of thymol blue indicator to this solution followed by (1:1) ammonia from a burette to give the yellow colour of the indicator. Then add (1:1) hydrochloric acid dropwise to just produce the orange yellow colour of the indicator. Add 15 ml of the acetate buffer solution (pH 5), mix thoroughly and bring to the boil. Digest for 2 minutes, filter through a Whatman No 40 filter paper washing six times with the hot buffer wash solution and finally twice with hot water. Dissolve the precipitate back into the 250 ml conical beaker by carefully pouring 10 ml of hot 25% sulphuric acid over it and washing through with hot water. Boil the resulting solution down to about 10 ml, add about 5 ml of nitric acid (sp.gr. 1.42) and evaporate down to fumes of sulphuric acid. If the solution is coloured by organic matter, add more nitric acid until it is completely destroyed and then fume strongly for about 5 minutes. Cool, wash the beaker sides with the minimum volume of distilled water and evaporate to fumes again. Repeat this process, if necessary, to ensure the complete removal of nitric acid and then fume for about 5 minutes.

Cool, add 50 ml of water to the beaker and mix to give a complete solution. Then add 2 g of ammonium sulphate and mix to aid solution. Add 5 drops of 1% potassium ferricyanide solution and 3 drops of 1% naphthidine indicator solution. Carry out the titration in the usual manner uslng 0.005 *M* potassium ferrocyanide for samples with less than 4% zinc, 0.0125 *M* ferrocyanide for samples with more than 4% zinc and a 0.01 *M* standard zinc solution for the back titration.

(*e*) *and* (*f*) exactly as in 1 A.

Results

The recovery of zinc from copper-tin alloys by the above procedure was studied by applying it to synthetic alloys containing accurately known amounts of added zinc. In all cases full recovery was obtained as shown in Table VII: —

TABLE VII

RECOVERIES OF ZINC FROM SYNTHETIC ALLOYS BY FERROCYANIDE TITRATION

% Zinc present	0.52	1.04	1.56	2.08	2.60	3.12	4.16	5.30
% Zinc recovered	0.54	1.05	1.55	2.05	2.58	3.12	4.12	5.25

Also on applying the procedure to the determination of zinc in British Chemical Standards and various bronzes complying with different specifications, excellent agreement was obtained with the gravimetric zinc results, as shown in Table VIII.

TABLE VIII

ZINC RESULTS FOR MISCELLANEOUS BRONZES

	Type or Specification	Percentage Composition								Zn Chemical	Zn Volumetric
		Cu	Pb	Sn	Fe	Ni	Sb	As	P		
1	BCS"A"	85.55	1.83	9.72	0.07	—	0.24	0.06	0.25	1.86	1.82
2	BCS"C"	86.84	0.41	9.80	0.06	0.09	0.04	0.05	0.05	2.53	2.54
3	BSS 1023	Rest	2.47	7.49	0.22	0.21	—	—	—	6.16	6.12
4	BSS 1023	Rest	2.04	7.05	0.27	0.81	—	—	—	5.15	5.12
5	BSS 1022	Rest	0.28	7.95	—	0.02	—	—	—	4.21	4.25
6	BSS 383	Rest	0.40	10.46	0.11	0.08	0.02	0.04	—	1.35	1.35
7	Phosphor Bronze	Rest	0.10	10.0	0.02	0.01	0.02	0.02	0.05	0.78	0.81

The value of the ferrocyanide titration procedure is shown from an examination of the results in the above table. It is extremely useful for the determination of the zinc contents of tin bronzes of unknown composition, and especially bronzes containing low zinc percentages. However, in the inspection analysis of alloys with zinc contents greater than about 1.5% and within definite specification limits, it is often sufficiently accurate to determine the zinc percentage by titrating the combined 8-hydroxyquinoline with the usual bromate-thiosulphate titration procedure. The bromate titration is applied after separating the zinc oxinate from the magnesium oxinate and solution of the former in 40 ml of hot (80°C) 50% hydrochloric acid. The adoption of such a procedure results in the elimination of the wet oxidation of the hydroxyquinoline with a considerable saving in time when many zinc determinations have to be carried out daily.

3. *Compounded Rubbers*

In a recent publication[6] a direct polarographic procedure is recommended for the determination of all amounts of zinc likely to be encountered in the analysis of rubber ashes. Briefly it consists of dissolving the ash in acid, reducing the iron with potassium iodide, followed by the addition of a base electrolyte containing potassium thiocyanate, ammonium acetate, sodium salt of methyl red and gelatin. After de-aerating the solution, the polarogram is recorded over the voltage range -0.5 to -1.2 volts and the zinc step evaluated to give the zinc content of the rubber. After the completion of the ashing procedure, the method is fairly rapid since no chemical separations or filtrations are involved. It is too much, however, to expect small rubber laboratories to have polarographic equipment installed and so the application of the ferrocyanide titration to this determination was investigated to provide a satisfactory procedure for our own rubber laboratory which could also be applied by other similar laboratories.

The majority of rubbers sent in for analysis contain between 30 and 55% of zinc oxide with only trace amounts of matter insoluble in 25% sulphuric acid. Consequently the development of a direct titration procedure applicable to these rubbers presented no difficulties and a method using 0.05 *M* potassium ferrocyanide and standard zinc sulphate solution gave results for zinc agreeing very closely with the gravimetric figures. Another type of rubber containing 25± 2% of zinc oxide together with appreciable quantities of china clay is frequently received for analysis. On treating the ash from such a rubber with 25% sulphuric acid a very small amount of china clay goes into solution and the resulting aluminium ions were found to seriously mask the behaviour of the naphthidine indicator at the end point of the titration. It proved necessary therefore to remove the aluminium from solution by precipitating with ammonium hydroxide before titrating the zinc. Small quantities of zinc are however coprecipitated with the aluminium hydroxide and a second titration using weaker ferrocyanide and standard zinc solutions proved necessary to determine these amounts. Further investigations showed that the above procedures accounted for all the zinc present in such rubbers and that they were also applicable to a type containing about 2% of zinc oxide with about 1 to 2% of impurities slightly soluble in sulphuric acid. Full details of the recommended procedures are as follows: —

(a) *Reagents Required.*

Naphthidine indicator, potassium ferricyanide (1%), standard zinc solutions (0.05 and 0.01 *M*) and 0.005 *M* potassium ferrocyanide exactly as in 1A.

Prepare additional potassium ferrocyanide solutions as follows: —

0.05 *M* — dissolve 10.557 g of potassium ferrocyanide trihydrate and 0.1 g of sodium carbonate in a final volume of 500 ml.

0.025 *M* — dissolve 10.557 g of the trihydrate and 0.2 g of sodium carbonate in a final volume of 1 litre.

(b) *Range*

Applicable to rubbers containing up to 55% of zinc oxide.

(c) *Special Apparatus*

As for aluminium alloys

(d) *Procedure*

Depending upon the zinc oxide content, take one of the following rubber sample weights in a silica crucible and ash at 500°C: —

Zinc oxide content	*Sample weight to be taken*
Up to 2.5%	2.0 g
Approximately 25%	1.0 g
30% to 55%	0.5 g

Transfer the ash to a 250 ml conical beaker with a camel hair brush. Add 10 ml of 25% sulphuric acid, warm to dissolve and then proceed according to A or B below, depending upon the absence or presence of china clay in the sample.

A. Dilute the resulting solution to 50 ml with water, cool and make the following additions, mixing well after each one — 2 g of ammonium sulphate, 5 drops of 1% potassium ferricyanide and 3 drops of naphthidine indicator. Since the majority of rubbers in this category contain more than 30% of zinc oxide, titrate by rapid 5 ml additions of 0.05 *M* potassium ferrocyanide whilst stirring with the mechanical stirrer until the weak colour of the indicator shows the proximity of the end point. Then continue the addition of the ferrocyanide rapidly, but stop immediately the indicator colour begins to fade quickly and do not complete the full 5 ml addition. Allow the solution to stand for 2-3 minutes away from direct sunlight and then back titrate by the dropwise addition of 0.05 *M* standard zinc sulphate solution to the development of the red colour of the indicator, using the stirrer throughout the back titration.

B. Dilute the solution with about 25 ml of water, cool and then make ammoniacal to litmus paper. Bring to the boil and digest warm for about 30 minutes. Filter through a small Whatman No 40 filter paper and wash the precipitate with a 5% ammonia solution. Evaporate the filtrate down to 50 ml, then add 5 ml 50% sulphuric acid, 2 g of ammonium sulphate, 5 drops of 1% potassium ferricyanide and 3 drops of naphthidine indicator. Titrate the samples containing about 25% zinc oxide with 0.05 *M* potassium ferrocyanide and 0.05 *M* standard zinc solution, and those containing smaller amounts with 0.0125 *M* potassium ferrocyanide and 0.01 *M* standard zinc solution. Use the conditions described in A for the titrations with the concentrated reagents, whilst for the weaker reagents complete the full 5 ml addition of 0.0125 *M* ferrocyanide after passing through the titration end point.

Determine the traces of zinc in the precipitate (Note 1) by washing it from the filter paper into the original beaker with water. Pour 10 ml of warm 25% sulphuric acid over the paper to dissolve traces of precipitate and wash through with water. Warm and digest the resulting solution to aid the complete solution of the precipitate, then cool and make ammoniacal to litmus paper. Bring again to the boil and digest for about 30 minutes. Filter through a small No 40 Whatman filter paper washing with 5% ammonia solution. Concentrate to 50 ml, cool and add 5 ml 50% sulphuric acid, 2 g of ammonium sulphate, 5 drops of 1% potassium ferricyanide and 3 drops of naphthidine indicator. Carry out the titration in the usual manner with 0.005 *M* potassium ferrocyanide and 0.01 *M* standard zinc solution.

(e) and (f) Exactly as in 1A, using the information that 1 ml of 0.05 *M* potassium ferrocyanide corresponds to 4.9 mg of zinc.

Note 1 It is only necessary to examine the residues from high zinc oxide ashes for traces of zinc, since the amounts of this element lost in the residues from low zinc oxide ashes are only of the order of 0.01%.

Results

The above procedures have been tested by comparing the results obtained for zinc oxide by them with results by the usual gravimetric procedures. In all the types of rubber samples examined good agreement was obtained between the volumetric and gravimetric results (see Table IX) and consequently the volumetric procedure is strongly recommended in the rapid inspection analysis of rubber ashes, since it is very much quicker than the gravimetric procedure.

TABLE IX

COMPARISON OF VOLUMETRIC AND GRAVIMETRIC RESULTS FOR ZINC IN DIFFERENT TYPES OF RUBBERS

No	Approximate Percentage Composition					Zinc Oxide Percentage	
	ZnO	MgO	Rubber Hydrocarbon	Total Sulphur	Other Constituents	Gravimetric	Volumetric
1	36	1.0	60	1.5	Nonox, antoxidants etc.,	36.70	36.86
2	36.5	1.0	37	1.25	20.0 $MgCO_3$ Nonox etc.	36.10	36.29
3	55	0.5 max.	44	Not specified	Antoxidants etc.,	54.10	54.17
4	25±2	—	50±2	0.5	1.0 max. carbon, 2.5 max. wax, remainder china clay	24.30	24.51
5	2.0	1.25	93	Not specified	1 to 2 insoluble matter	1.90	1.90

CONCLUSION

By using naphthidine as an internal indicator in the titration of zinc with standard potassium ferrocyanide solutions, volumetric procedures have been successfully developed for the determination of this element in many metallurgical alloys and rubber ashes. These have resulted in a considerable saving in time because in the volumetric methods it is only necessary to separate the zinc from those elements forming insoluble ferrocyanides, whereas in the gravimetric procedures the zinc must be completely separated from all other alloying constituents. Moreover the time interval needed for the complete precipitation of the

References p. 244.

zinc mercurithiocyanate in the gravimetric method is entirely eliminated, which is an important consideration in inspection analysis.

ACKNOWLEDGEMENTS

Thanks are due to R. BELCHER, Lecturer in Analytical Chemistry, Birmingham University, for supplying samples of the naphthidine indicator and to J. TOWNEND, W. R. NALL, AND I. MILNER for assistance in the experimental work.

SUMMARY

Using naphthidine as an internal indicator in the titration of zinc with standard potassium ferrocyanide solutions, suitable procedures are recommended for the determination of zinc in various non-ferrous alloys and in rubber ashes. With aluminium alloys, aluminium bronzes and white metals the zinc is separated from interfering elements by hydrogen sulphide procedures, whereas with tin bronzes the separation is best accomplished by an 8-hydroxyquinoline procedure. After the solution of rubber ashes in hydrochloric acid, the major interfering elements are removed from the zinc by filtration after making the solution ammoniacal. With samples giving large precipitates with ammonia, it is necessary to redissolve them and determine the entrained traces of zinc.

RÉSUMÉ

Plusieurs procédés sont proposés pour doser le zinc dans divers alliages non ferreux et dans les cendres de caoutchouc; pour celà, on utilise le ferrocyanure de potassium comme réactif de précipitation du zinc, en présence de naphtidine comme indicateur interne. Pour les alliages d'aluminium, les bronzes d'aluminium et les métaux blancs, le zinc est séparé des éléments gênants par l'hydrogène sulfuré, tandis que pour les bronzes d'étain, la séparation au moyen d'hydroxy-8-quinoléine convient mieux.

Pour les cendres de caoutchouc, l'auteur propose de dissoudre dans l'acide chlorhydrique et de traiter par l'ammoniaque; par filtration on peut éliminer alors, la plus grande partie des ions gênants. Lorsqu'on obtient un gros précipité par l'ammoniaque, il est nécessaire de le redissoudre et de déterminer les traces de zinc entrainées.

ZUSAMMENFASSUNG

Geeignete Verfahren zur Bestimmung von Zink in verschiedenen Legierungen und Gummi-Aschen mit Hilfe von Standard-Kaliumferrocyanid-Lösungen als Titrierreagens und von Naphtidin als interner Indikator werden vorgeschlagen. Bei Aluminium-Legierungen, Aluminium-Bronzen und weissen Metallen wird das Zink von den störenden Elementen mit Hilfe von Schwefelwasserstoff getrennt, bei Zinn-Bronzen kann die Trennung am vorteilhaftesten mit Hilfe von 8-Oxychinolin erfolgen. Die Gummi-Aschen werden in Salzsäure gelöst und dann mit Ammoniak behandelt; hierauf können die meisten störenden Ionen durch Filtration entfernt werden. Ist der mit Ammoniak gebildete Niederschlag gross, so muss er wieder aufgelöst und die mitgerissenen Zinkspuren bestimmt werden.

REFERENCES

[1] W. H. CONE AND L. C. CADY, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 356.
[2] I. M. KOLTHOFF AND E. A. PEARSON, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 4 (1932) 147.
[3] R. BELCHER AND A. J. NUTTEN, *J. Chem. Soc.*, (1951) 544.
[4] G. H. OSBORN AND W. STROSS, *Modern Methods for the Analysis of Aluminium Alloys*, Chapman and Hall Ltd., London (1949).
[5] A. ROBERTSHAW, *Analyst*, 67 (1942) 259.
[6] F. C. J. POULTON AND L. TARRANT, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 25 (1950) 328.

Received June 25th, 1951

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

LX. DOSAGE DES DÉRIVÉS DE L'AZOTE*

par

CLÉMENT DUVAL ET NGUYEN DAT XUONG

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

ION AZOTHYDRIQUE N_3^-

La seule méthode gravimétrique connue consiste à précipiter l'azoture d'argent N_3Ag (DENNIS ET ISHAM[1]), (COPEMAN[2]); puis, ce sel étant repris par l'acide azotique, on le transforme en chlorure d'argent. Celui-ci, comme nous l'avons déjà expliqué[3] garde un poids constant de 70 à 600°.

ION HYPOAZOTEUX $N_2O_2^{-2}$

De même les hypoazotites sont transformés en sel d'argent qui abandonne le métal par chauffage. Celui-ci est dosé en chlorure d'argent (DIVERS[4]).

ION AZOTEUX NO_2^-

a) *Par réduction du bromate d'argent.* D'après BUSVOLD[5], LAIRD[6], un certain poids de bromate d'argent est réduit en bromure BrAg que l'on pèse. Nous avons dit déjà[3] que ce dernier sel gardait un poids constant entre 70° et 946°.

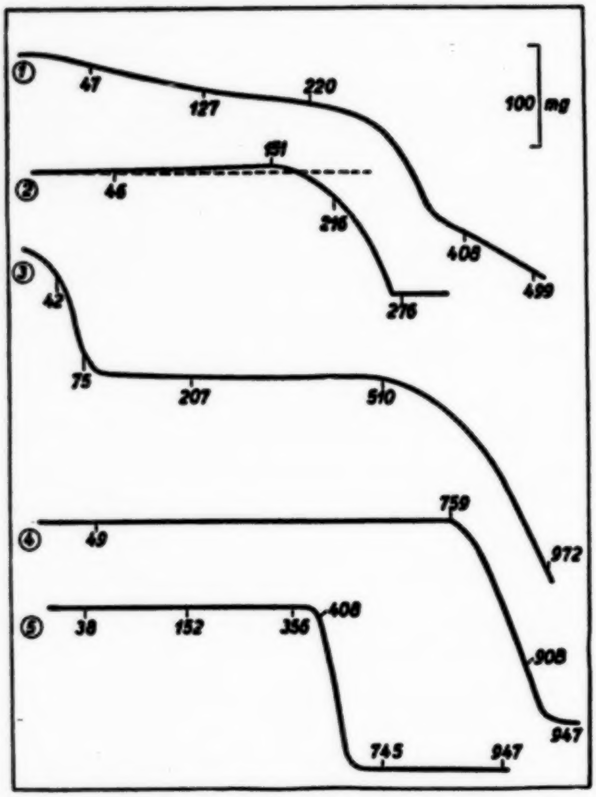
b) *Par précipitation avec la diamino-2,4 hydroxy-6 pyrimidine.* Le précipité rose obtenu d'après HAHN[7], OELSNER[8] n'adhère pas aux parois des vases de verre, se dépose rapidement et peut être filtré aussitôt. Malheureusement, la courbe de thermolyse (Fig. 1) ne présente pas de palier horizontal mais se montre toujours décroissante. C'est entre 127° et 220° que la pente est la plus faible. Après cette dernière température, la décomposition se produit activement et le creuset se vide à 500°.

---

* Pour LIX (Rhénium), voir S. TRIBALAT ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta,* 6 (1952) 138.

Bibliographie p. 249.

ION AZOTIQUE NO_3^-



Courbes de thermolyse des dérivés de l'azote. Fig. 1. Nitrite par la diamino-2,4 hydroxy-6 pyrimidine; Fig. 2. Nitrate d'ammonium; Fig .3. Nitrate de potassium + Quartz; Fig. 4. Nitrate de potassium + tungstate de sodium; Fig. 5. Nitrate de potassium + bichromate de potassium.

a) *Par séchage du nitrate d'ammonium.* Cette méthode, qui ne semble s'appliquer qu'à l'acide nitrique libre, supposé seul dans la solution (CARNOT[9]) donne un sel qui conduit à la courbe de thermolyse de la figure 2. Pur, le nitrate d'ammonium ne se décompose pas avant 151°; jusqu'à cette dernière température et comme toutes les substances explosives que nous avons chauffées, elle présente un gain de poids très net (1/40) par suite de la fixation d'oxygène atmosphérique et formation probable d'un perazotate instable amorçant la décomposition en chaîne. Brusquement, celle-ci (qui donne, comme l'on sait de la vapeur d'eau et de l'oxyde azoteux) s'arrête à 276°, le creuset étant complètement vide.

b) *Par calcination d'un nitrate avec le quartz.* Le nitrate à doser est mélangé avec 5 fois son poids de quartz en poudre et l'on calcine pour déduire de la perte de poids, la quantité réelle de nitrate dans le produit, les oxydes d'azote étant naturellement les seules substances volatiles. La courbe tracée (Fig. 3) indique un palier horizontal, après le départ de l'eau, allant de 207° à 510°; la dissociation a lieu entre 510° et 972°; il est facile de mesurer la distance des deux paliers parallèles et d'en déduire la quantité correspondant à l'anhydride N_2O_5. La courbe tracée avec le nitrate de potassium seul est très différente, ainsi qu'il fallait s'y attendre, de celles données sur les figures 3, 4 et 5.

c) *Par calcination d'un nitrate avec le tungstate de sodium.* Une technique identique donnée par GOOCH ET KUZIRIAN[10] consiste à remplacer le quartz par le tungstate de sodium. La courbe de la figure 4 nous montre un palier horizontal

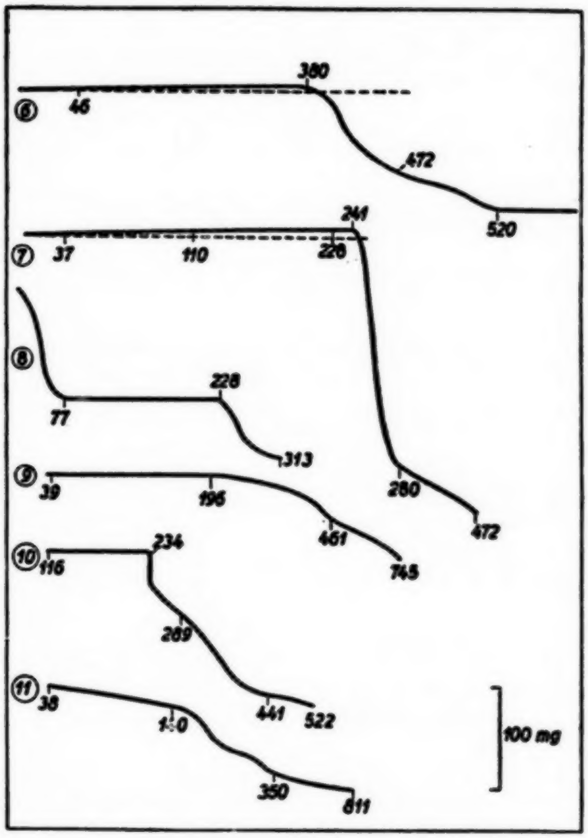
Bibliographie p. 249.

allant jusqu'à 700°; la destruction du nitrate s'effectue principalement entre 700 et 947°.

d) *Par calcination d'un nitrate avec le bichromate de potassium.* En prenant maintenant du bichromate de potassium pulvérisé, pur, puis fondu comme l'indique PERSOZ[11], la dissociation du nitrate de potassium commence dès 356° pour s'achever à 814° (Fig. 5).

Ces méthodes par calcination semblent être, de nos jours, périmées; elles ne sont pas générales et obligent à partir d'un produit absolument sec; elles ont déjà été critiquées par ALBERTI ET HEMPEL[12] mais peuvent présenter un certain intérêt du point de vue de nos connaissances en chimie minérale.

e) *Par transformation en nitrate de plomb.* Lorsqu'on opère avec l'acide azotique libre, on peut le traiter par un excès d'oxyde de plomb et chauffer à poids constant le mélange de nitrate et d'oxyde (CARNOT[9]). La courbe tracée (Fig. 6) analogue à celle déjà obtenue par NICOL[13] montre que le nitrate de plomb ne commence à se dissocier dans ces conditions qu'à 380°; cependant, on ne peut effectuer le dosage automatique car une montée très lente se manifeste jusqu'à cette température comme dans le cas de tous les oxydants que nous avons chauffés. L'oxyde de plomb issu de ce nitrate se forme au-dessus de 520°, mais, son poids est évidemment sans intérêt pour nous.



Courbes de thermolyse des dérivés de l'azote. Fig. 6. Nitrate de plomb + oxyde de plomb; Fig. 7. Nitrate de nitron; Fig. 8. Formiate de nitron; Fig. 9. Nitrate de cinchonamine; Fig. 10. Précipité avec la di-(α-méthylnaphtyl)amine; Fig. 11. Précipité avec la *p*-tolyl*iso*thiourée.

Bibliographie p. 249.

f) *Par précipitation avec le nitron.* Le mode opératoire suivi est celui de BUSCH[14] et le précipité de nitrate de nitron conduit à la courbe de la figure 7. Le sel est stable jusqu'à 241°; après quoi, il explose et le creuset est complètement vidé à 472°. La portion de droite allant de

20° à 241° est ascendante; le gain de poids est de l'ordre de 8 mg sur 421 mg; cependant, si vers 228°, on coupe le courant de chauffe, on obtient une droite de refroidissement symétrique de celle d'échauffement et le corps, non détruit, reprend son poids initial. On peut alors se demander pourquoi on a coutume de le chauffer pour le sécher. Le nitrate de nitron peut donc servir pour effectuer la pesée à froid mais non le dosage automatique.

g) *Par précipitation avec le formiate de nitron* (Fornitral). Le mode opératoire suivi est celui de Mestrezat et Delaville[15], d'après Winkler[16]. Le corps formé présente, après départ d'humidité, sur sa courbe (Fig. 8) un palier allant de 77° à 228° et montant très légèrement. Le creuset est vide à 313°.

h) *Par précipitation avec la cinchonamine*. Cette excellente méthode effectuée suivant Arnaud et Padé[17] donne un précipité filtrant bien et conduisant à la courbe de la Fig. 9. Le nitrate de cinchonamine présente un palier rigoureusement horizontal, se prêtant au dosage automatique et s'étendant de 39° à 196°. A 745°, la matière organique étant entièrement consumée, le creuset se trouve vidé.

i) *Précipitation par la di-(α-méthylnaphtyl)amine*. La préparation de cette amine ne s'effectuant pas bien par les procédés indiqués jusqu'ici, nous avons été conduits à réaliser sur nickel de Raney, l'hydrogénation catalytique du nitrile correspondant. Suivant Rupe et Becherer[18], le précipité obtenu avec cette amine se lave et filtre fort bien; il est inutile d'attendre 12 h pour le traiter; la courbe tracée (Fig. 10) se prête au dosage automatique des nitrates car elle présente un palier bien horizontal allant jusqu'à 234°; après quoi, on observe une brusque décomposition et le goudron formé brûle progressivement.

j) *Précipitation par la* p-*tolylisothio-urée*. Nous avons précipité du nitrate de potassium par la *p*-tolyl*iso*thio-urée en suivant les recommandations du mémoire de Arndt[20]. La courbe tracée (Fig. 11) est toujours décroissante depuis la température ordinaire jusqu'à 811° où le creuset est vide. Cette méthode ne peut donc pas se recommander pour la gravimétrie.

Nous avons le plaisir de remercier M. le Prof. Janot et M. P. Métayer, ingénieur-chimiste qui ont bien voulu préparer des réactifs rares pour l'exécution de ce mémoire.

Le Tableau (page 249) résume les différentes formes de pesée des anions dérivés de l'azote avec les limites de température utiles pour effectuer les gravimétries. Les méthodes marquées d'un astérisque sont proposées pour le dosage automatique.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié les courbes de thermolyse des divers précipités servant au dosage pondéral des ions azothydrique, hypoazoteux, nitreux et nitrique. Ils sélectionnent les méthodes au nitron, à la cinchonamine et à la di-(α-méthylnaphtyl)-amine; les deux derniers réactifs peuvent servir pour effectuer le dosage automatique de l'ion nitrique.

Bibliographie p. 249.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Ion	Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
N_3	Nitrate d'argent	ClAg	70-600°
N_2O_2	Nitrate d'argent	ClAg	70-600°
NO_2	Bromate d'argent	BrAg	70-946°
	Diamino-2,4 hydroxy-6 pyrimidine	aucune	aucune
NO_3	Ammoniaque	NO_3NH_4	$< 151°$
	Quartz	Perte de poids	$> 972°$
	Tungstate de sodium	Perte de poids	$> 947°$
	Bichromate de potassium	Perte de poids	$> 814°$
	Oxyde de plomb	$(NO_3)_2Pb + PbO$	$> 380°$
	Nitron	$C_{20}H_{16}N_4.NO_3H$	20-242°
	Formiate de nitron	$C_{20}H_{16}N_4.NO_3H$	77-228°
	*Cinchonamine	$C_{19}H_{24}N_2O.NO_3H$	39-196°
	*Di-(α-méthylnaphtyl)amine	$C_{22}H_{19}N.NO_3H$	60-234°
	p-Tolyl*iso*thio-urée	aucune	aucune

SUMMARY

The authors have studied the thermolysis curves of various precipitates used for the gravimetric estimation of the following ions: azide, hyponitrite, nitrite, and nitrate. Preference is given to the methods involving nitron, cinchonamine, and di-(α-methylnaphthyl) amine. The last two reagents can be utilized for the automatic determination of the nitrate ion.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben die Thermolysekurven der verschiedenen Niederschläge gezeichnet, die zur gravimetrischen Bestimmung der folgenden Ionen dienen: N_3^-, $N_2O_2^{-2}$, NO_2^- und NO_3^-. Der Vorzug wird denjenigen Methoden gegeben, die Nitron, Cinchonamin und Di-(α-methylnaphthyl)amin verwenden; die beiden letztgenannten Reagenzien können zur automatischen Bestimmung des NO_3^--Ions dienen.

BIBLIOGRAPHIE

[1] L. M. Dennis et H. Isham, *J. Am. Chem. Soc.*, 29 (1907) 24 et 220.
[2] D. A. Copeman, *J. South Africa Chem. Inst.*, 10 (1927) 18.
[3] Y. Marin et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 393.
[4] E. Divers, *J. Chem. Soc.*, 75 (1899) 116.
[5] N. Busvold, *Chem. Ztg.* 38 (1914) 28 et 39 (1915) 214.
[6] J. S. Laird et T. C. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.*, 41 (1919) 524.
[7] F. L. Hahn, *Ber.*, 50 (1917) 705.
[8] A. Oelsner, *Z. angew. Chem.*, 31 (1918) 179.
[9] A. Carnot, *Traité d'analyse des substances minérales*. 1904, Paris. Tome 2, p. 79.
[10] F. A. Gooch et S. B. Kuzirian, *Z. anorg. Chem.*, 71 (1911) 323.
[11] J. Persoz, *Dinglers J.*, 161 (1861) 284.
[12] Alberti et Hempel, *Z. angew. Chem.*, 5 (1892) 101.
[13] A. Nicol, *Compt. rend.*, 224 (1947) 1824; 226 (1948) 810.
[14] M. Busch, *Ber.*, 38 (1905) 861 et 4055.
[15] M. Mestrezat et M. Delaville, *Bull. soc. chim. biol.*, 8 (1926) 1217.
[16] L. W. Winkler, *Z. angew. Chem.*, 34 (1921) 46.
[17] A. Arnaud et L. Padé, *Compt. rend.*, 98 (1884) 1488; 99 (1884) 190.
[18] H. Rupe et P. Becherer, *Helv. Chim. Acta*, 6 (1923) 880.
[19] F. von Konek, *Z. anal. Chem.*, 97 (1934) 416.
[20] F. Arndt, *Ann.*, 384 (1911) 322.

Reçu le 15 mai 1951

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

LXI. DOSAGE DU PALLADIUM*

par

PIERRE CHAMP ET PIERRE FAUCONNIER
Laboratoire de l'Administration des Monnaies de Paris (France)

ET

CLÉMENT DUVAL
Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Nous étudions dans cette Note la thermolyse d'un certain nombre de précipités servant à doser gravimétriquement le palladium. Ce travail ne peut pas être complet pour l'instant; ainsi, nous n'avons pas encore pu étudier dans l'hydrogène la perte de poids d'un composé chauffé et refroidi. Toutes les courbes qui suivent ont donc été obtenues dans l'air. En outre, nous n'avons pas réussi à obtenir la méthyl-5 hydroxy-8 quinoléine à l'état de pureté afin de précipiter, suivant SA[1] le palladium avec ce réactif. Nous croyons devoir supprimer l'urée de la liste des précipitants possibles suivant DRECHSEL[2]. Par contre, il n'est pas aisé de savoir si l'acide thiobarbiturique est proposé pour le dosage du palladium par CURRAH, MCBRYDE, KRUIKSHANK ET BEAMISH[3] ou s'il ne sert qu'à précipiter le rhodium; nous avons cependant préparé le dérivé de palladium et fait rentrer dans cette étude sans grand succès d'ailleurs. Quelques résultats relatifs aux précipités proposés en microgravimétrie ont déjà été fournis dans une conférence récente[4]. Ceci posé, notre étude s'est cantonnée à la précipitation avec les réactifs suivants:

Iodure de potassium,
Hydrogène sulfuré,
Oxyde de carbone,
Hydrazine,
Cyanure de mercure,
Ethylène,
Acétylène,
Formiate de sodium,
Diméthylglyoxime,
Méthylbenzoylglyoxime,
Salicylaldoxime,
β-Furfuraldoxime,
Cyclohexanedionedioxime,
α-Nitro β-naphtol,
α-Nitroso β-naphtol,
Hydrazide de l'acide *m*-nitrobenzoïque,
Nitro-6 quinoléine,
Acide thiobarbiturique,
o-Phénanthroline.

---

* Pour LX (Dérivés de l'azote), voir C. DUVAL et NG. DAT XUONG, *Anal. Chim. Acta*, 6 (1952) 245.

Bibliographie p. 258.

A. *Précipitation par l'iodure de potassium*

Cette question a déjà été traitée dans l'article HALOGÈNES[5]. Rappelons que l'iodure de palladium présente entre 84° et 365° un palier horizontal pouvant servir au dosage automatique de l'iode ou du palladium.

B. *Précipitation par l'hydrogène sulfuré*

Le sulfure noir formé en milieu acide et de formule supposée SPd a conduit à la courbe de thermolyse de la figure 1. On y observe d'abord un rapide départ d'eau jusqu'à 150°; le palier correspondant au sulfure s'étend de 150° à 179°; il n'est pas rigoureusement horizontal, ce qui laisse supposer que ce composé n'est pas stable. La dissociation complète est terminée à 450° et s'effectue en deux temps: un brusque dégagement gazeux correspondant aux 2/3 du soufre vers 220°, puis, une perte progressive du dernier tiers entre 220° et 450°. Le palladium résiduel s'oxyde alors aussitôt suivant une loi que nous retrouverons dans la plupart des courbes suivantes.

C. *Précipitation par l'oxyde de carbone*

L'oxyde de carbone passant dans la solution de chlorure palladeux en présence d'acétate de sodium donne suivant BRUNCK[6] un dépôt gris noir de métal. La courbe de chauffage non reproduite est tout à fait identique à celle que donne l'éthylène.

D. *Précipitation par l'hydrazine*

L'opération se produit à l'ébullition à l'aide d'un excès de sulfate d'hydrazinium, en milieu chlorhydrique, suivant la technique de JANNASCH ET BETTGES[7]. Le palladium noir précipité est sec dès 45° et la courbe qu'il donne au cours du chauffage est encore la même que celle donnée avec l'éthylène.

E. *Précipitation en cyanure*

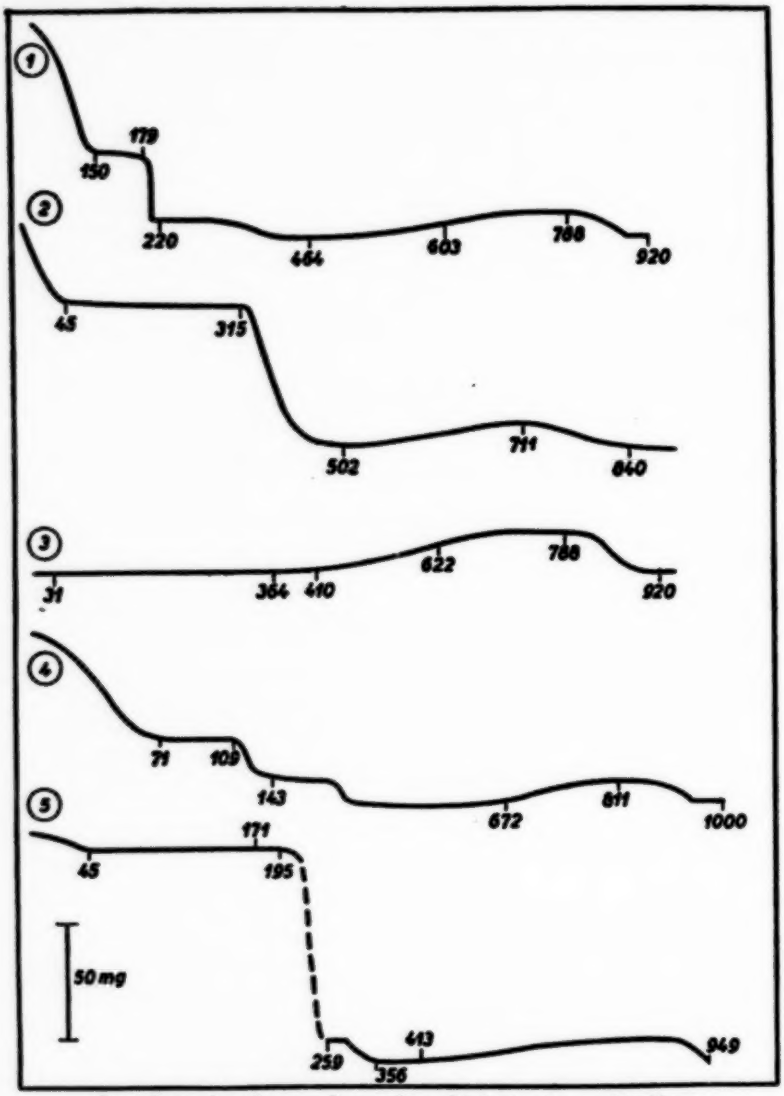
L'opération s'effectue en suivant les indications du Traité de ROSE[8]. Le précipité blanc formé ne montre aucune stabilité et il est impossible de peser le cyanure anhydre comme l'indique la courbe de la figure 2 qui décroît sans cesse jusqu'à 502°, avec dégagement net de cyanogène à partir de 330°, température de la brisure de la courbe. La réoxydation du palladium est alors identique à celle des courbes suivantes, mais avec maximum de poids pour l'oxyde PdO vers 711°.

F. *Précipitation par l'éthylène*

Comme l'indiquent les auteurs du procédé, OGBURN ET BRASTOW[9], le palladium résultant de la précipitation peut être pesé, sans utiliser de courant d'hydrogène.

En effet, la courbe tracée (Fig. 3) indique que le métal est stable jusqu'à 384°. Vers 410°, on observe d'une manière nette, le phénomène d'oxydation et l'on arrive à l'oxyde PdO suivant un maximum aplati situé entre 788 et 830°; après quoi, cet oxyde se dissocie et au-dessus de 920°, dans l'air, on retrouve bien le poids initial de métal.

Ce dernier redonne la même courbe lorsqu'on le chauffe de nouveau dans les mêmes conditions.



Courbes de thermolyse des dérivés du palladium:
Fig. 1. Sulfure; Fig. 2. Cyanure; Fig. 3. Palladium par l'éthylène; Fig. 4. Acétylure; Fig. 5. Complexe avec la diméthylglyoxime

Bibliographie p. 258.

G. *Précipitation par l'acétylène*

On arrive à un curieux composé rouge-brun, non explosif, formé suivant la technique d'ERDMANN ET MAKOWKA[10]. Ce corps donne sur la courbe de la figure 4, après départ d'eau qui le souille, un palier sensiblement horizontal entre 71° et 109°. Cet acétylure est donc relativement stable et il présente la formule C_2Pd vers le milieu de ce palier. Les spectres d'absorption infrarouges nous diront sans doute un jour s'il s'agit bien d'un corps présentant une triple liaison entre atomes de carbone. La dissociation et la fin de la combustion du charbon en résultant, s'achèvent vers 384° et le reste de la courbe est encore identique à celui de la précédente.

H. *Précipitation par le formiate de sodium*

L'opération réalisée suivant TREADWELL ET HALL[11] donne du palladium métallique en poudre noire; la courbe de thermolyse, non reproduite, est tout à fait identique à celle de la Figure 3, mais reste digne d'attention car le métal commence à s'oxyder, dans ce cas, dès 242°.

I. *Précipitation par la diméthylglyoxime*

En suivant le mode opératoire de WUNDER ET THÜRINGER, d'HOLZER, de HECHT ET DONAU[12], nous avons obtenu un précipité filtrant bien et dont la courbe de thermolyse (Fig. 5) présente nettement, après départ de l'eau de mouillage, un palier rigoureusement horizontal s'étendant entre 45 et 171° et correspondant bien à la formule attendue $Pd(C_4H_7O_2N_2)_2$.

Nous proposons cette nouvelle forme de pesée, plus avantageuse évidemment que celle du palladium dans un courant d'hydrogène.

Il est également tout indiqué de l'utiliser pour le dosage automatique du métal. Après 195° et notamment aux approches de 228°, le complexe de diméthylglyoxime se détruit brusquement, laissant du charbon très fin, mélangé de palladium. Ce charbon brûle entre 259° et 356°; après quoi, le palladium s'oxyde et la fin de l'enregistrement rappelle la partie droite de la figure 3.

J. *Précipitation par la méthylbenzoylglyoxime*

La courbe tracée ressemble beaucoup à la précédente, mais le complexe précipité paraît moins stable; déjà à 177°, il commence à perdre du poids. Pour le dosage automatique du palladium à l'aide de ce complexe, formé d'après HOLZER[12] qui donnait 110° pour température de séchage, nous préconisons de prendre la portion horizontale de la courbe s'étendant de 52° à 150°.

Notons au passage que la préparation du réactif doit se faire avec contrôle très strict du pH, sinon, on arrive à la forme dite *amphi* qui est incapable de donner un précipité avec le palladium.

Bibliographie p. 258.

K. *Précipitation avec la salicylaldoxime*

En suivant la technique de HOLZER, HECHT ET DONAU[12], nous avons obtenu le complexe interne avec la salicylaldoxime qui retient l'eau plus énergiquement que les deux corps précédents, mais le palier qui lui correspond, encore valable pour le dosage automatique, s'étend de 93 à 197° et englobe bien la température de 110° préconisée par les auteurs ci-dessus; la courbe n'est pas reproduite; elle est analogue à celle donnée avec la diméthylglyoxime; on évitera de détruire le complexe dans une pièce fermée, car il se dégage un corps d'odeur tenace pendant plusieurs jours et dangereux à respirer.

L. *Précipitation avec la furfuraldoxime*

HAYES ET CHANDLEE[13] recommandent de ne pas sécher le précipité formé avec la furfuraldoxime, au-dessus de 110°; la courbe tracée avec lui est encore analogue à celle fournie par la diméthylglyoxime et le palier horizontal convenant pour le dosage automatique s'étend de 51° à 156°. Le précipité retient d'ailleurs fort peu d'eau et il est rapidement sec. Le palladium métallique apparaît à 400° (minimum de la courbe), s'oxyde, puis reprend son poids initial à 974°.

M. *Précipitation avec la cyclohexanedionedioxime*

Le précipité jaune donné avec la nioxime suivant VOTER, BANKS ET DIEHL[14] se sèche immédiatement; il peut convenir pour le dosage automatique; il explose à 169° (chauffage linéaire à raison de 400° par heure). Jusqu'à cette température, le palier correspondant au complexe est rigoureusement linéaire et la courbe, identique à celle de la figure 5, n'est pas reproduite.

N. *Précipitation avec l'α-nitro β-naphtol*

Les aiguilles jaunes de formule $Pd(NO_2\text{-}C_{10}H_6\text{-}O)_2$ formées suivant HERFELD ET GERNGROSS, MAYR[15] nous ont fourni une courbe (Fig. 6) toujours décroissante jusqu'à 836°; toutefois, la perte de poids jusqu'à 132° se montre peu sensible; en toute rigueur, il vaut mieux sécher le précipité au-dessous de 92°, mais, à différents égards, la méthode à l'α-nitro β-naphtol se montre bien inférieure aux divers procédés utilisant les oximes précédentes.

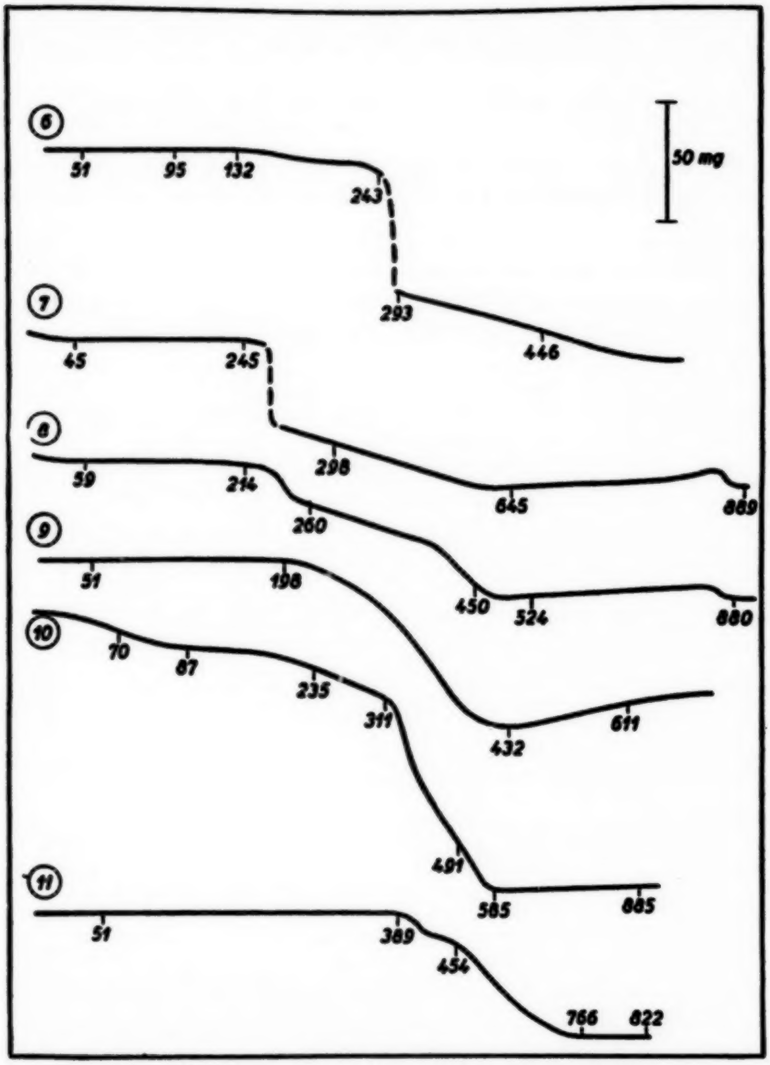
O. *Précipitation avec l'α-nitroso β-naphtol*

Par contre, le précipité formé avec l' α-nitroso β-naphtol se montre plus convenable et le palier de sa courbe de thermolyse (Fig. 7) s'étend jusqu'à 245° au moins et se prête bien à l'exécution du dosage automatique du palladium. La température de 135° indiquée par les auteurs ci-dessus est convenable pour effectuer la pesée, mais trop restrictive.

Bibliographie p. 258.

P. *Précipitation avec l'hydrazide de l'acide* m-*nitro-benzoïque*

La courbe de la figure 8 retrace la décomposition du complexe donné suivant VORISEK ET VEJDELEK[16] avec l'hydrazide de l'acide *m*-nitrobenzoïque; elle accuse un palier horizontal bien marqué entre 85 et 214°; malheureusement, la filtration de ce complexe est assez pénible et la précipitation est loin d'être quantitative (la diméthylglyoxime permet de déceler le palladium dans la liqueur filtrée); nous abandonnons la méthode.



Courbes de thermolyse des dérivés du palladium:
Fig. 6. Complexe avec l'*a*-nitro *β*-naphtol; Fig. 7. Complexe avec l'*a*-nitroso *β*-naphtol; Fig. 8. Complexe avec l'hydrazide de l'acide *m*-nitro-benzoïque; Fig. 9. Complexe avec la nitro-6 quinoléine; Fig. 10. Thiobarbiturate; Fig. 11. Complexe avec l'*o*-phénanthroline

Bibliographie p. 258.

Q. *Précipitation avec la nitro-6 quinoléine*

Ce réactif est intéressant puisqu'il ne précipite que le palladium parmi les six métaux de la mine du platine; de plus, les flocons jaunes obtenus suivant OGBURN ET RIESMAYER[17] peuvent être pesés tels quels avec la formule $Pd(C_9H_6N_2O_2)_2$ puisque la courbe de pyrolyse tracée sur la figure 9 indique un palier horizontal jusqu'à 198° au moins, palier qui convient pour le dosage automatique. La destruction de la matière organique s'effectue alors entre 300 et 432°. Donc là encore, on peut éviter la calcination dans l'hydrogène et diminuer considérablement le facteur analytique.

R. *Précipitation avec l'acide thiobarbiturique*

Avec un réactif dissous dans l'alcool à 95%, nous avons précipité le palladium de la même façon que le rhodium, en suivant la technique de CURRAH, MCBRYDE, CRUIKSHANK ET BEAMISH[8]; si la précipitation s'avère quantitative, la courbe de la figure 10 ne peut guère nous servir; elle est sans cesse décroissante jusqu'à 602° où le palladium se trouve libéré. Il n'existe donc pas d'autre moyen de pesée pour cette opération, supposée terminée dans un courant d'hydrogène; nous ne la recommandons donc pas.

S. *Précipitation par l'o-phénanthroline*

Beaucoup plus intéressante à tous les points de vue est la précipitation suivant RYAN ET FAINER par l'*o*-phénanthroline[18]. Ces auteurs indiquent le séchage à 110°, mais la courbe tracée avec le précipité de formule $Cl_2PdC_{12}H_8N_2$ (Fig. 11) montre un palier rigoureusement horizontal se prolongeant jusqu'à la température relativement élevée de 389°; le palier correspondant est tout indiqué pour le dosage automatique du palladium si ce n'était le prix élevé du réactif. La destruction de la matière organique s'effectue régulièrement de 400 à 766°, température à laquelle il ne reste que du palladium dans le creuset. Il faut remarquer, pour appliquer cette méthode que la formule du précipité change avec l'anion associé au palladium avant la précipitation.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Dans le tableau suivant, on trouvera la liste des précipitants étudiés pour le palladium, avec la formule du corps pesé et les limites de température pour les paliers; les méthodes marquées d'un astérisque sont recommandées pour l'exécution des dosages automatiques.

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
* Iodure de potassium	I_2Pd	84-365°
Hydrogène sulfuré	SPd	150-179°
Oxyde de carbone	Pd	<384° (dans l'air)
Sulfate d'hydrazinium	Pd	id.
Cyanure de potassium	Pd	?
* Ethylène	Pd	<384°
* Acétylène	C_2Pd	71-109°
Formiate de sodium	Pd	<242°
* Diméthylglyoxime	$Pd(C_4H_7O_2N_2)_2$	45-171°
* Méthylbenzoylglyoxime	$Pd(C_{10}H_9O_2N_2)_2$	52-150°
* Salicylaldoxime	$Pd(C_7H_6O_2N)_2$	93-197°
* Furfuraldoxime	$Pd\ (C_4H_3O\text{-}CHNOH)_2$	51-156°
* Cyclohexanedionedioxime	$Pd(C_6H_9O_2N_2)_2$	50-169°
α-Nitro *β*-napthol	$Pd(NO_2\text{-}C_{10}H_6\text{-}O)_2$	<92°
* *α*-Nitroso *β*-naphtol	$Pd(NO\text{-}C_{10}H_6\text{-}O)_2$	50-245°
Hydrazide de l'acide *m*-Nitro-benzoïque	$Cl_2Pd(NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH_2)_2$	85-214°
Nitro-6 quinoléine	$Pd(C_9H_6N_2O_2)_2$	51-198°
Acide thiobarbiturique	Pd	à 602° (dans l'air)
* *o*-Phénanthroline	$Cl_2Pd(C_{12}H_8N_2)$	50-389°

REMERCIEMENTS

M. Nguyen Dat Xuong trouvera ici l'expression de nos remerciements pour avoir synthétisé aimablement des réactifs organiques nécessaires pour l'exécution de ce travail.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié le comportement vis-à-vis de la chaleur de 19 composés pouvant servir à doser gravimétriquement le palladium et tracé les courbes de thermolyse correspondantes. Ils retiennent 11 de ces méthodes pour effectuer le dosage automatique du métal. Leur préférence se porte sur l'emploi des oximes et de l'*o*-phénanthroline. Remarquons aussi que l'utilisation de l'éthylène permet de faire une pesée correcte du métal sans utiliser de courant d'hydrogène. Sur certaines de ces courbes et notamment sur celle du palladium précipité par l'éthylène, on peut se faire une idée du mode d'oxydation, puis de désoxydation du métal chauffé dans l'air.

SUMMARY

The authors have studied the action of heat on 19 compounds used in the gravimetric determination of palladium, and have traced the corresponding thermolysis curves. 11 of these methods are suitable for the automatic determination of the metal. The authors prefer the use of oximes and *ortho*phenanthroline, but ethylene can be

Bibliographie p. 258.

used to obtain accurate weights of metal without using a current of hydrogen. From some curves, notably that of palladium precipitation by ethylene, an idea can be obtained of the methods of oxidation and reduction of the metal heated in air.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben das Verhalten beim Erhitzen von 19 Verbindungen untersucht, welche zur gravimetrischen Bestimmung von Palladium dienen können und haben die entsprechenden Thermolyse-Kurven gezeichnet. 11 von diesen Methoden sind zur automatischen Bestimmung des Metalles geeignet. Bevorzugt werden die Anwendung der Oxime und von *o*-Phenanthrolin. Es wird noch bemerkt, dass die Anwendung von Äthylen eine genaue Wägung des Metalles ohne Wasserstoffstrom gestattet. Einige Kurven, insbesondere diejenige des mit Äthylen gefällten Palladiums, geben einen Einblick in die Oxydations- und Desoxydationsweise des Metalles beim Erhitzen in der Luft.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A. M. Sa, *Rev. asoc. bioquim. argentina*, 16, no 64 (1944) 11; *C.A.* 43 (1949) 7341.
[2] E. Drechsel, *J. prakt. Chem.*, 20 (1879) 469.
[3] J. E. Currah, W. A. E. McBryde, A. J. Cruikshank et F. E. Beamish, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 120.
[4] C. Duval, *Mikrochem.*, 36/37 (1951) 439.
[5] T. Dupuis et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 620.
[6] O. Brunck, *Z. angew. Chem.*, 25 (1912) 2479.
[7] P. Jannasch, W. Bettges, *Ber.*, 37 (1904) 2210.
[8] H. Rose, *Handbuch der anal. Chem.*, 6e éd., Tome 2, page 204.
[9] S. C. Ogburn et W. C. Brastow, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 1307.
[10] H. Erdmann et O. Makowka, *Z. anal. Chem.*, 46 (1907) 143.
[11] F. P. Treadwell et W. T. Hall, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 2 (1930) 255.
W. Wunder et V. Thüringer, *Z. anal. Chem.*, 52 (1913) 101; F. Hecht et
J. Donau, *Anorganische Mikrogewichtsanalyse*, Springer, Vienne, 1940, page 184;
[12] H. Holzer. *Z. anal. Chem.*, 95 (1833) 392.
[13] J. R. Hayes et G. C. Chandlee, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14 (1942) 491.
[14] R. C. Voter, C. V. Barks et H. Diehl, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 652.
H. Herfeld et O. Gerngross, *Z. anal. Chem.*, 94 (1933) 7; C. Mayer, *Z. anal.*
[15] *Chem.*, 98 (1934) 402.
[16] J. Vorisek et Z. Vejdelek, *Chem. Listy*, 37 (1943) 50, 65, 91.
[17] S. C. Ogburn et A. H. Riesmayer, *J. Am. Chem. Soc.*, 50 (1928) 3018.
[18] D. E. Ryan et P. Fainer, *Can. J. Research*, 27 (1949) 67.

Reçu le 15 août 1951

SOME APPLICATIONS OF ION EXCHANGE TO WATER ANALYSIS

by

JAMES W. McCOY

Manufacturing Department, Standard Oil Company of California, Richmond, California (U.S.A.)

During the last few years synthetic ion-exchange resins have been successfully applied for various analytical separations, some of which are very difficult by other methods. These resins are extremely attractive as separation agents since their use does not lead to the concentration of salts in the solution during analysis as is usually the case with conventional procedures. Most procedures thus far described in the literature have the further advantage of being more rapid than the usual methods.

Some applications of ion exchangers to the analysis of industrial waters are described in this paper.

I. PREPARATION OF THE EXCHANGE RESINS

The resin used in this investigation for cation exchange was Amberlite IR-100, a phenolic methylene sulfonic type resin. For anion exchange Amberlite IRA-400, a strong base modified amine type resin was used. Both resins are manufactured and supplied as analytical grade reagents by the Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A.

One pound of the material as purchased was transferred to a one-litre beaker and covered with water. Water was then allowed to flow down the side of the beaker until it was overflowing. The flow was continued until all fine particles, dirt, etc. were washed out.

The water was decanted, and enough hydrochloric acid, diluted one to four, was added to cover the resin, and after thorough mixing the slurry was allowed to stand for a few minutes. The acid was decanted, and the resin was washed several times by decantation to remove most of the excess acid.

The mass was then transferred to a large Buchner funnel, and washed two or three more times. After removing as much water as possible by suction the resin was transferred to a large evaporating dish, and dried in an oven at 105° C for two hours. After drying, the resins were stored in glass-stoppered bottles. Both of the resins were prepared in this way.

II. PREPARATION OF THE EXCHANGE COLUMNS

Special columns were used (see Fig. 1) similar to that described by APPLEZWEIG[4], but modified to hold 50 ml of exchange resin, and containing a porous plate above the stopcock to support the resin.

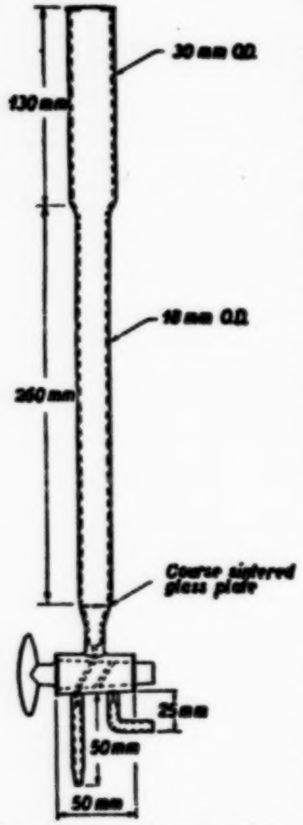


Fig. 1. Ion exchange column

The resin, prepared as above, was poured into the column until the narrow portion was filled. Water was added until it was about half way up in the wide part of the column, and the column was stoppered and shaken to remove air pockets. The water was drained to the top of the resin, 25 ml of hydrochloric acid (1 : 4) was added and slowly passed through the column. This was followed by a 200 ml water wash, and the column was ready for use.

After use, the columns were regenerated by pouring 100 ml of the diluted acid through and then washing with 200 ml of water. The solution level should not be allowed to fall below the top of the resin because air pockets and channeling in the column will result.

III. SEPARATIONS

A. Water containing chromate

In many industries which produce their own electric and steam power it is common practice to use "blowdown" water from high pressure power plants as feed water in low pressure steam plants. In many cases the "blowdown" water is diluted with fresh water, and serves as a coolant in a process plant while on its way to the low pressure boilers. To this water sodium dichromate is often added as a corrosion inhibitor, and hexametaphosphate is added to precipitate calcium from the fresh water so that any deposits formed will be soft. The presence of the chromate ion in the water makes it impossible to apply the rapid colorimetric methods of analysis ordinarily used for water samples.

The ions commonly determined in boiler and cooling water are PO_3^-, PO_4^{-3}, SiO_3^{-2}, SO_4^{-2}, Cl^-, Ca^{+2} and Mg^{+2}. In this laboratory colorimetric methods are used for phosphate[3], silicate[3] and metaphosphate[5] after hydrolysis to orthophosphate. Sulfate[3] is determined by photoelectrically measuring the turbidity produced upon addition of barium chloride to the acidified sample. The photoelectric measurements are made with a Klett-Summerson Photoelectric Colorimeter using appropriate filters.

References p. 266.

The **Mohr** titration is used for chloride. Calcium and magnesium are usually determined together as "total hardness" using the versenate method[6, 7]. With the exception of the **Mohr** method for chloride, the chromate color interferes in all cases.

To make an analysis of a cooling water such as described above, it has been necessary to use conventional gravimetric and volumetric methods, which require considerable time. It was therefore considered worthwhile to investigate the possibility of ion exchange in order to avoid the lengthy procedures.

1. Analysis for PO_3^-, PO_4^{-3}, SiO_3^{-2}, *and* SO_4^{-2} *in the presence of* CrO_4^{-2}

For the colorimetric determination of these anions it is necessary to remove the chromate. This is accomplished by reducing it to chromic ion with hydroxylamine hydrochloride in acid solution, and adsorbing the Cr^{+3} on the cation exchanger. The reduction takes place quite rapidly, and it is not necessary to destroy the excess hydroxylamine. During the reduction the solution becomes saturated with nitrogen, which should be removed before pouring it through the column to avoid the formation of gas pockets in the resin. This is easily accomplished by pouring the solution through a dry fluted filter paper, the nitrogen being evolved as the solution passes through the pores of the paper.

The solution is then passed through a column containing Amberlite IR-100 prepared as described in Sections I and II. The flow rate should not be faster than 10 ml per minute. PO_4^{-3}, SiO_3^{-2} and SO_4^{-2} may be determined directly in the filtrate by the methods mentioned above. PO_3^- may be determined by boiling a measured amount of the filtrate with nitric acid for about 60 minutes, determining the total PO_4^{-3} then present and subtracting the PO_4^{-3} initially found. The PO_3^- equivalent to the difference of the two PO_4^{-3} determinations can then be calculated. The detailed procedure for the separation follows.

> Procedure I. Two hundred millilitres of the original sample are measured into a beaker, and neutralized to litmus with concentrated hydrochloric acid; then two drops are added in excess. Approximately 0.2 g of hydroxylamine hydrochloride is sifted into the solution, stirred well, allowed to stand for five minutes, and then poured through a dry fluted filter paper into a clean dry beaker.
>
> The water in the cation-exchange column is drained to the top of the resin, and about 10 ml of the filtered reduced solution are poured into the top of the column and allowed to pass through until the solution surface reaches the top of the resin. This procedure is repeated twice to avoid dilution of the sample solution with water already in the column. After draining the third portion to the top of the resin the solution which has passed through is discarded.
>
> The balance of the two hundred millilitre portion is then poured through,

and collected in a clean dry bottle. The anions may be determined in this solution by the colorimetric procedures mentioned above.

2. *Analysis for* Ca^{+2} *and* Mg^{+2} *in the presence of* CrO_4^{-2} *and* Cr^{+3}

In cooling waters to which chromate has been added there is usually Cr^{+3} present resulting from the reduction of some of the CrO_4^{-2}. For this reason it is necessary to oxidize the Cr^{+3} to CrO_4^{-2} before passing the original solution through the anion exchanger. If this is not done Cr^{+3} will pass through the column with Ca^{+2} and Mg^{+2} and interfere seriously with the versenate titration for total hardness.

The oxidation of Cr^{+3} is accomplished by making the solution alkaline, adding a small amount of sodium peroxide, and boiling for about 10 minutes. The solution is cooled and acidified, and after making up the volume loss poured through the column containing Amberlite IRA-400. Ca^{+2} and Mg^{+2} are determined in the filtrate by versenate titration.

> Procedure II. Two hundred millilitres of the original sample are measured out, and filtered if not clear. To the solution four or five pellets of KOH are added, and the solution is heated to boiling. Approximately 0.2 g of Na_2O_2 is sifted into the solution, and the boiling is continued for 10 minutes to decompose the excess peroxide. The solution is cooled, neutralized to litmus with hydrochloric acid, and two drops are added in excess. The volume is made up to 200 ml with distilled water, and the solution is well mixed.
>
> The anion-exchange column is flushed three times with 10-ml portions of the oxidized solution as described in Procedure I, and the drainings are discarded. The remainder of the 200-ml portion is then poured through and collected in a clean, dry beaker.
>
> Ca^{+2} and Mg^{+2} may be determined in the filtrate by the versenate titration.

B. Water containing copper and iron

Copper sulfate is often added to cooling water systems as an algicide, and small amounts of iron are almost always present also.

Both Cu^{+2} and Fe^{+3} interfere with the versenate method for Ca^{+2} and Mg^{+2}, and if present must be removed prior to the determination of the latter ions. This is done by adding a small amount of potassium cyanide, and passing the solution through the column containing Amberlite IRA-400. The $[Cu(CN)_4]^{-2}$ and $[Fe(CN)_6]^{-3}$ formed, together with the excess CN^-, are adsorbed in the column, and Ca^{+2} and Mg^{+2} pass through.

If the solution is passed too rapidly in this step some CN^- will come through in the filtrate. If this happens, as indicated by the odor of HCN, the sample for the Ca^{+2} and Mg^{+2} determination is measured, acidified slightly, and boiled for a few minutes to remove the HCN. The solution is cooled and titrated with versenate as usual.

In case chromate is also present and it is desired to determine Cu^{+2} and Fe^{+3} as well as Ca^{+2} and Mg^{+2}, the CrO_4^{-2} must first be removed. The following procedure provides for this case.

> Procedure III. Two hundred millilitres of the original sample are measured, and filtered if not clear. The anion-exchange column is flushed three times, discarding the drainings. The remainder of the solution is poured through and collected in a clean dry beaker.
>
> Cu^{+2} and Fe^{+3} are colorimetrically determined in this filtrate. The most convenient procedures are the thioglycolic acid method for iron[2], and the sodium diethyldithiocarbamate method in ammoniacal citrate medium for copper[1].
>
> Procedure IV. A fresh two hundred millilitre portion of the sample is measured out, and to it is added approximately 50 mg of KCN. The solution is well stirred, and poured through the anion-exchange column, previously flushing the column as usual.
>
> If the odor of HCN is detected in the filtrate a sample of suitable size is measured for the versenate titration (50-100 ml), two drops of hydrochloric acid are added, and the solution is boiled in a hood for about five minutes. After cooling the versenate titration is made in the usual way.

When regenerating the anion exchanger after use with KCN it is best to use a saturated sodium chloride solution first, since in this way the formation of HCN is avoided. After washing out the salt solution the resin is treated with dilute hydrochloric acid as already described.

Table I shows the results obtained on various synthetic mixtures and the procedures used for the separations.

Table II shows results obtained on two actual cooling water samples.

A flow diagram is included which summarizes the entire system of analysis.

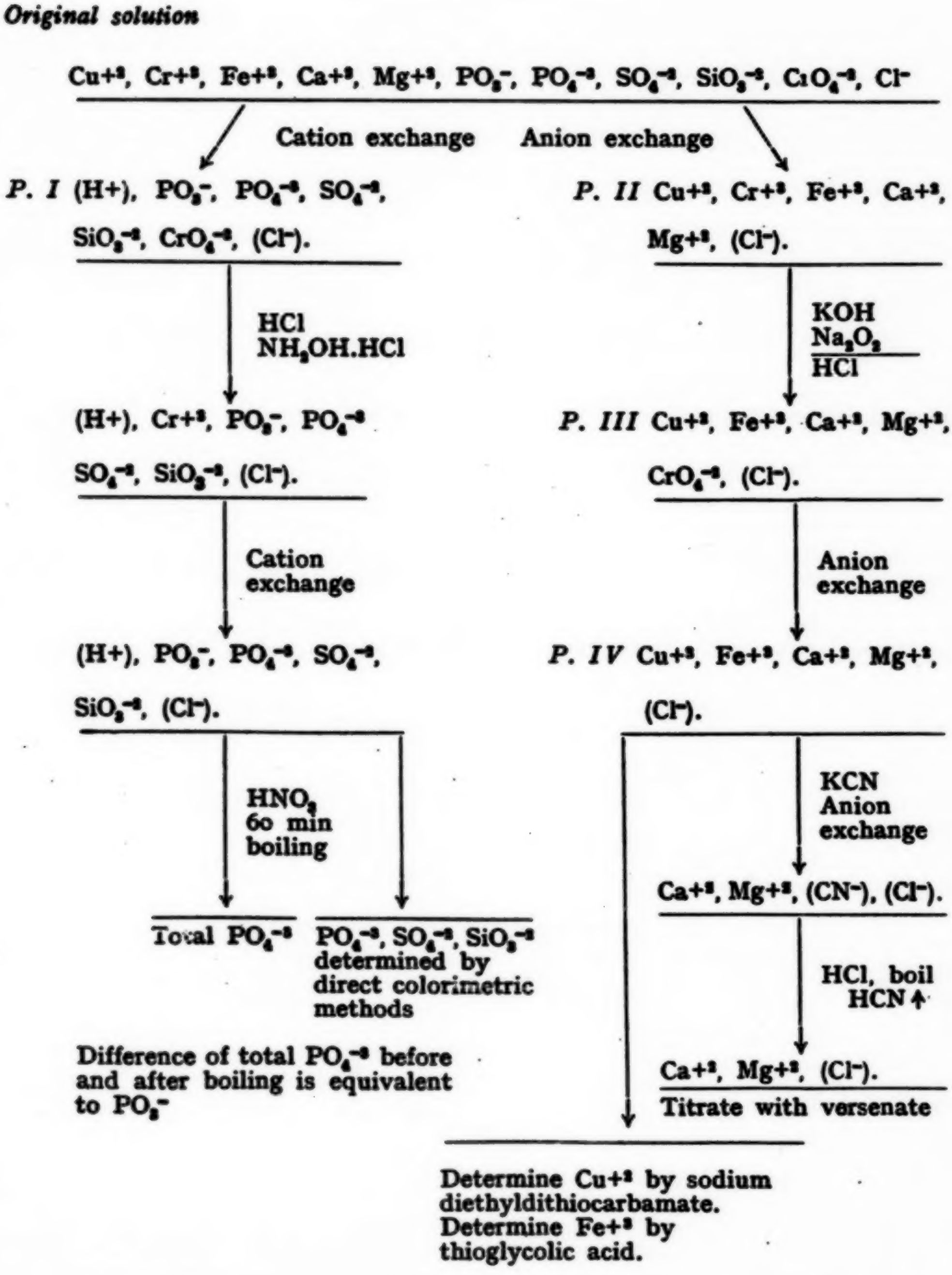
TABLE I
SYNTHETIC MIXTURES

No.	Contents	ppm taken	ppm found	Procedure
I	K_2CrO_4	150	—	P. I
	SO_4^{-2}	112	112	
II	K_2CrO_4	150	—	P. I
	PO_4^{-3}	128	126; 129	
III	K_2CrO_4	150	—	P. I
	SO_4^{-2}	112	112; 112	
	PO_4^{-3}	128	127; 127	
IV	K_2CrO_4	150	—	P. II
	Ca^{+2}	100	101	
V	K_2CrO_4	150	—	P. IV (To determine completeness of iron removal by CN^-)
	Fe^{+3}	2.5	Nil	
VI	K_2CrO_4	150	—	
	Ca^{+2}	100	99	P. IV
	Fe^{+3}	2.5	2.4	P. III
VII	$CrCl_3$	100	—	P. II
	Ca^{+2}	100	103	
VIII	$CrCl_3$	100	—	
	Fe^{+3}	2.5	2.3; 2.3	P. II
IX	$CrCl_3$	100	—	
	Ca^{+2}	100	100	P. II; P. IV
	Fe^{+3}	2.5	Nil	P. II; P. IV
	Fe^{+3}	2.5	2.2	P. II; P. III
X	K_2CrO_4	75	—	
	$CrCl_3$	75	—	
	SO_4^{-2}	56	58	P. I
	PO_4^{-3}	64	70	P. I
	Ca^{+2}	100	99	P. II; P. IV
	Fe^{+3}	2.5	2.2	P. II; P. III

TABLE II
COOLING WATER SAMPLES

No.	Contents	Conventional analysis (ppm)	Colorimetric analysis after exchange separations (ppm)	Procedure
I	Ca^{+2}	310	302	P. II; P. III
	SO_4^{-2}	540	530	P. I
	PO_3^-	7.0	6.6	P. I
	PO_4^{-3}	8.9	8.6	P. I
	Na_2CrO_4	304	—	
II	Ca^{+2}	312	303	P. II; P. III
	SO_4^{-2}	480	471	P. I
	PO_3^-	10	7.2	P. I
	PO_4^{-3}	9.0	9.8	P. I
	Na_2CrO_4	300	—	

SCHEME OF SEPARATION


Original solution
Cu^{+2}, Cr^{+3}, Fe^{+3}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, PO_3^-, PO_4^{-3}, SO_4^{-2}, SiO_3^{-2}, CrO_4^{-2}, Cl^-
Cation exchange
Anion exchange
P. I (H^+), PO_3^-, PO_4^{-3}, SO_4^{-2}, SiO_3^{-2}, CrO_4^{-2}, (Cl^-).
P. II Cu^{+2}, Cr^{+3}, Fe^{+3}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, (Cl^-).
HCl
$NH_2OH.HCl$
KOH
Na_2O_2
HCl
(H^+), Cr^{+3}, PO_3^-, PO_4^{-3} SO_4^{-2}, SiO_3^{-2}, (Cl^-).
P. III Cu^{+2}, Fe^{+3}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, CrO_4^{-2}, (Cl^-).
Cation exchange
Anion exchange
(H^+), PO_3^-, PO_4^{-3}, SO_4^{-2}, SiO_3^{-2}, (Cl^-).
P. IV Cu^{+2}, Fe^{+3}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, (Cl^-).
HNO_3
60 min
boiling
KCN
Anion
exchange
Ca^{+2}, Mg^{+2}, (CN^-), (Cl^-).
Total PO_4^{-3}
PO_4^{-3}, SO_4^{-2}, SiO_3^{-2} determined by direct colorimetric methods
HCl, boil
HCN ↑
Difference of total PO_4^{-3} before and after boiling is equivalent to PO_3^-
Ca^{+2}, Mg^{+2}, (Cl^-).
Titrate with versenate
Determine Cu^{+2} by sodium diethyldithiocarbamate.
Determine Fe^{+3} by thioglycolic acid.

Chromate and chloride are determined in the original sample

SUMMARY

A system for the separation of the various ions found in cooling waters is described based on the use of ion-exchange resins. The separations make possible the use of rapid colorimetric methods and save considerable time in the routine analysis of industrial waters. The preparation of the resins is also described.

RÉSUMÉ

Il est décrit une méthode simple d'analyse des eaux industrielles au moyen des échangeurs d'ions. Les séparations obtenues permettent d'effectuer des déterminations colorimétriques rapides. La préparation des résines utilisées pour ces séparations est décrite.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine einfache Methode zur Trennung der verschiedenen in Kühlwasser vorkommenden Ionen mit Hilfe von Ionenaustauschern wird beschrieben. Die erzielten Trennungen ermöglichen die Anwendung schneller kolorimetrischer Bestimmungsmethoden zur Untersuchung von Industrie-Wassern. Die Vorbehandlung der verwendeten Harze wird ebenfalls beschrieben.

REFERENCES

[1] L. A. Haddock and N. Evers, *Analyst*, 57 (1932) 495.
[2] H. W. Swank and M. G. Mellon, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10 (1938) 7.
[3] F. K. Lindsay and R. G. Bielenberg, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12 (1940) 461-462.
[4] N. Applezweig, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 82.
[5] *Standard Methods for the Examination of Water and Sewage*, Ninth Edition, 1946, *American Public Health Association*, Part I, Sec. 42, B p. 83.
[6] H. Diehl, C. A. Goetz and C. C. Hack, *Am. Water Works Assoc.*, 42 (1950) 40-48.
[7] J. D. Betz and C. A. Noll, *Ibid.*, 42 (1950) 49-56.

Received May 29th, 1951

THE PARTITION CHROMATOGRAPHY OF ACRIDINES

by

M. LEDERER

Queensland Institute of Medical Research, Brisbane (Australia)

Early attempts to separate acridines by paper partition chromatography with the usual solvents such as butanol/acetic acid, butanol/HCl, butanol/ammonia were unsuccessful as most of the compounds travelled with the liquid front. A paper adsorption chromatography procedure was then suggested[1]. The search for suitable solvents was recently taken up again, and, by the use of higher aliphatic alcohols, good separations of the common acridine chemotherapeutics were obtained, which make the identification and analysis of these compounds possible.

ALBERT and collaborators[2] determined the partition coefficients between olive oil and water at pH 7.1 for a number of acridines in an attempt to correlate them with the bacteriostatic indices. The paper chromatographic findings shed new light on this problem.

The sequence of partition coefficients of the ionised salts obtained by ALBERT and coll. was found to be the same as the R_F value sequence of the free bases in various solvents, and quite unlike the sequence of R_F values of the ionised salts in solvents containing acetic or hydrochloric acid. It was also noted that the acid contained in the solvent may vary the R_F sequence drastically indicating that the partition coefficients are dependent on the anions attached to the acridine.

Thus any correlation of bacteriostatic index with partition coefficient would have to be carried out with this in view.

EXPERIMENTAL

Aqueous solutions of Atebrin (Bayer), Acriflavin (Bayer), Proflavine (BP quality), and Monacrin (5-amino-acridine) were chromatographed on No 1. Whatman paper sheets 29 cm long and 23 cm wide and developed by the ascending method in glass museum jars with glass lids.

The following solvents were examined:

(I) 80 ml butanol, 20 ml glacial acetic acid, 100 ml water.

(II) 30 ml caprylic alcohol, 60 ml butanol, 20 ml glacial acetic acid, 90 ml water.
(III) 90 ml caprylic alcohol, 10 ml glacial acetic acid, 100 ml water.
(IV) 30 ml caprylic alcohol, 60 ml butanol, 30 ml conc. HCl, 80 ml water.
(V) 100 ml caprylic alcohol, 100 ml 1.5 *N* NH_4OH.
(VI) 90 ml caprylic alcohol, 20 ml pyridine, 90 ml water.
(VII) 49 ml benzene, 1 ml butanol, 50 ml 5*N* NH_4OH.

Table I shows the R_F values in these solvents compared with the partition coefficients olive oil/water[2].

TABLE I

Solvent	I Butanol acetic acid	II Caprylic alcohol butanol acetic acid	III Caprylic alcohol/ acetic acid	IV Caprylic alcohol butanol hydrochloric acid	V Caprylic alcohol ammonia	VI Caprylic alcohol pyridine water	VII Benzene ammonia	Partition coeff. olive oil water
Acriflavine	0.57	0.29	0	0.07	0.01	0	0	0.2
Proflavine	0.56	0.33	0	0.09	0.17	0.025	0.04	0.7
Monacrin (5 amino-acridine)	0.82	0.73		0.47	0.81	0.14	0.51	1.2
Atebrin	0.78	0.54	0	0.47	0.93	0.59	1.0	31.0

The spots are shown up by holding the chromatogram under an ultraviolet lamp. By this method as little as 2γ of proflavine and monacrin and as little as 5γ of atebrin in 0.005 ml can be detected. A separation of proflavine and acriflavine can be effected by the use of caprylic alcohol ammonia mixture; with this solvent the commercial samples of "trypaflavine" and acriflavine both gave a spot for unmethylated proflavine.

Paper electrophoresis of these acridines was also attempted, and good separations were obtained when using *N*/10 HCl as electrolyte with a potential gradient of approximately 8 V/cm for 1½ hours. Atebrin travels fastest, then monacrin, and acriflavine and proflavine slowest.

This work was undertaken to add to the available lists of R_F values with an ultimate aim of complete organic qualitative analysis by paper chromatography.

SUMMARY

The common acridine derivatives can be separated by partition chromatography on paper. The sequence of R_F values of the free bases is the same as the sequence of partition coefficients at pH 7.1 between water and olive oil, but the R_F sequence of salts depends on the anion.

References p. 269.

RÉSUMÉ

Les dérivés courants de l'acridine peuvent être séparés par chromatographie sur papier.

La „séquence" des valeurs de R_F des bases libres est la même que la „séquence" obtenues au pH 7.1 entre l'eau et l'huile d'olive, mais la valeur de R_F des sels dépend de l'anion.

ZUSAMMENFASSUNG

Die gewöhnlichen Acridin-Derivate können durch Verteilungs-Chromatographie auf Papier getrennt werden.

Die Reihenfolge der R_F-Werte der freien Basen ist dieselbe wie diejenige der Verteilungs-Koeffizienten bei pH 7.1 zwischen Wasser und Olivenöl, aber die Reihenfolge der R_F-Werte von Salzen hängt vom Anion ab.

REFERENCES

[1] M. LEDERER, *Nature*, 165 (1950) 529.

[2] A. ALBERT, S. O. RUBBO, R. J. GOLDACRE, M. E. DAVEY and J. D. STONE, *Brit. J. Exptl Path.*, 26 (1945) 160.

Received August 22nd, 1951

A MICROSCOPICAL METHOD FOR THE DETERMINATION OF POTATO-STARCH IN FLOUR

by

H. DE MIRANDA

Cereals Department of the Central Institute for Nutrition Research T.N.O., Wageningen (Netherlands)

PREFACE

In connection with the admixture of potato-starch to Dutch bread flour a method was needed for estimating the potato-starch content in flour.

This estimation may be accomplished by means of current analytical methods when samples of the raw materials are available, *viz.*, the flour before admixture, and the potato-starch. By comparing the protein- or ash-contents it is then possible to calculate the percentage of potato-starch in the mixture. In many cases, however, it is not possible to obtain samples of the raw materials. A method was therefore required by which the potato-starch content could be determined directly, without analysing the raw materials. As a suitable chemical method was not available, microscopical observation of the starch grains appeared to be a possible basis for such a method.

CUVELIER[1] described a "statistical microscopical method for quantitative flour analysis", based on measurement of the length of a large number of starch grains. The frequency-distribution of the values found gives an indication of the composition. The investigation included mixtures of wheat-, barley-, and potato-flour. In this method all the starch grains are measured. No advantage is taken of the fact that by microscopical observation it is possible to identify certain types of starch grains.

Using a magnification of about 200, the recognition of potato-starch grains among wheat and rye starch is not difficult. It is thus possible to determine the amount of potato-starch by counting and measuring only the potato-starch grains.

Several investigators made measurements of the size of potato-starch grains. For example, ZIJLSTRA[2] surveyed the literature and made a thorough study of the frequency-distribution of grain-size for samples of potato-starch from different sources. In Fig. 4 of his study the frequency-distribution of the lengths was plotted against the cumulative frequency-distribution of the weights. For each length the percentage of the total number and of the total weight of the starch grains smaller than that particular length was given.

It appears that in the case described the 25 % (by number) largest starch grains account for 77 % of the total weight. In determining the percentage (by weight) of potato-starch it is thus necessary to pay special attention to the larger grains.

In a method employing direct microscopical observation it is possible to use only a very small quantity of material. It is thus quite essential for the method that this small quantity should be an unbiassed sub-sample of the original.

Based on these lines a method was worked out which enables an estimation of the potato-starch content to be made. The accuracy depends on the time that may be spent on each sample. For practical purposes a rapid procedure was used which, if necessary, might be modified to obtain a higher degree of accuracy.

THE MICROSCOPICAL PREPARATION

The microscopical preparation is made as follows:

a. The sample of flour is thoroughly mixed.
b. A certain, small quantity of flour is suspended in a certain amount of suspension-medium.
c. A small portion of this suspension is placed on a counting-chamber (haemocytometer).

The distance between object-slide and cover-glass is fixed (0.1 mm) and accordingly the quantity of suspension per unit area of the preparation is also fixed. When the suspension is stable this quantity contains a fixed proportion of the original sample.

When water is used as suspension-medium the suspension is far from stable. In particular, the larger starch-grains sink very quickly. To prevent this, a suspension-medium with high specific gravity and high viscosity must be chosen.

In his investigation, ZIJLSTRA used a mixture of 600 parts by volume of glycerine and 400 parts of water, but even with this mixture the suspension remains noticeably unstable. ZIJLSTRA himself gives the warning that when making the preparation care must be taken "that the starch grains are distributed evenly and do not accumulate on one side of the preparation". If, however, because of the physical properties of the medium, the starch grains are unable to sink, they remain distributed throughout the 0.1 mm distance between coverglass and object-slide. The microscope must then be focussed separately for each grain.

To avoid these difficulties a suspension-medium containing gelatine and glycerine was chosen. The viscosity of this mixture is dependent on the temperature. By varying the temperature it is thus possible to give the suspension the appropriate viscosity in each stage of the procedure.

The procedure is then as follows: The flour is mixed with the liquified suspension-medium. During an intensive mixing the suspension is cooled until nearly stiff. A small piece (not a drop) is then transferred to the counting-chamber.

The piece is flattened by placing the cover-glass on it. With the counting-chamber in a horizontal position the suspension is then liquified by warming. The starch grains now settle down upon the object-slide. After cooling again a stable preparation is obtained which, when observed microscopically, gives a true picture of the composition of the sample.

COUNTING AND MEASUREMENT OF THE POTATO-STARCH GRAINS

1. There are several methods of measuring the length of particles in a microscopical preparation, *e.g.* the use of a measuring-ocular, projection on a screen and measuring the image, and the use of a camera lucida and a scale on a strip of paper, by means of which the image of the preparation and the scale can be viewed side by side.

The use of a measuring-ocular is too inconvenient when a large number of particles have to be measured quickly. The projection-method is only feasible when the image is perfectly sharp, otherwise it is difficult to identify the potato-starch grains. The use of a camera lucida and a scale is the simplest method, and this was used by ZIJLSTRA[2].

Accurate measurement of the dimensions of each grain, followed by calculation of the volume is too tedious a process. It is not sufficient, however, merely to count the number of grains because of the considerable variation in grain size. It is possible to compromise by distinguishing a number of size classes based only on the length of the grains.

2. When V_1, V_2 etc. are figures which are nearly proportional to the mean volume (and also to the mean weight) of the potato-starch grains in the successive classes, and n_1, n_2, ... etc. are the numbers of grains that are observed in each class, then the sum ($n_1V_1 + n_2V_2 + \ldots$ etc.) is nearly proportional to the quantity of potato-starch observed.

This calculation is very simple if the class-limits are chosen in such a way that V can take the values of the whole numbers 0, 1, 2, ... etc. The class-limits for V then are $\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$, ... etc. If the length corresponding with $V = 1$ is called p, and if it may be assumed that the volumes (and weights) are nearly proportional to the cube of the lengths L, the class-limits for L are as follows: $p. (\frac{1}{2})^{1/3}$, $p. (1\frac{1}{2})^{1/3}$, $p. (2\frac{1}{2})^{1/3}$, ... etc. In practice the value 46.4 μ is chosen for p. This value is such that a grain with a length of 100 μ has a V-value of 10 (since $46.4 \times 10^{1/3} = 100$).

The distances to be set out on the scale are then obtained by multiplying the class limits for L by the scale measurement corresponding with 1 μ of the preparation.

For example, it was found in a particular case, using a magnification of 200 ×

(as indicated by the figures on the lenses), that 0.38 mm of the scale corresponded with 1 μ of the preparation. The scale was then constructed with class-limits:

$$46.4 \times 0.38 \times (\tfrac{1}{2})^{1/3} = 1.40 \text{ mm}$$
$$46.4 \times 0.38 \times (1\tfrac{1}{2})^{1/3} = 2.07 \text{ mm}$$
$$46.4 \times 0.38 \times (2\tfrac{1}{2})^{1/3} = 2.39 \text{ mm, etc.}$$

A practical form of the scale is shown in Fig. 1. The dotted line indicates the image of a potato-starch grain, the scale being correctly placed for measuring the length. The V-value for this grain is thus 2.

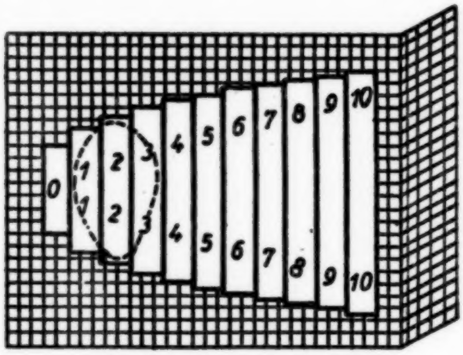


Fig. 1. Scale on black card-board 1.e.

3. The sum of the V-values of the potato-starch grains observed, here called S(V), is thus nearly proportional to the quantity of potato-starch observed. When observed in a certain number of visual fields, S(V) is nearly proportional to the potato-starch content of the sample (when the procedure for making the preparation is standardized).

The unit of counting chosen, here called "one counting", was the counting and measuring of the grains in 12 visual fields of the microscope in use, corresponding with an area of 2.3 square mm of the preparation.

The potato-starch content of the flour (in %) is then given by the following formula:

$$\text{content} = S(V) \,/\, n.\,A \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

where n is the number of unit-countings and A is the value of S(V) per unit counting and per 1 %. The method was checked with standard-samples containing exactly 10 % of varying types of potato-starch. Using the procedure described below the mean value of A was found to be 4.8.

In practice 4 unit countings are made with each sample. By substituting the values 4 and 4.8 for n and A, respectively, in the formula (1), the expression for the potato-starch content becomes:

$$\text{content} = S(V) \,/\, 19.2 = 0.052.S(V) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

The range of the four countings is related to the reproducibility of the method. If T is the mean range for a large number of analyses, the mean error (m.e.) of the estimated potato-starch content may be calculated as follows:

$$\text{m.e.} = 0.98\,T \,/\, 19.2 = T \,/\, 19.6 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

4. Some explanation is necessary for the choice of the class-limits as described in part 3.2. Starch grains that are smaller than (p. $0.5^{1/3}$) = 36.8 fall in the V-class 0 - 0.5 with class-centre 0.25. These grains should thus have the V-value 0.25. The percentage by number of these grains is large, but the percentage by

weight is small (*cf.* part 1 and ZIJLSTRA[2]). The identification of these small grains among the wheat- and/or rye-grains is somewhat more difficult than that of the larger grains. Since there are many of these small grains, time may be saved by leaving them wholly out of consideration. This is accomplished by rounding off the value $V = 0.25$ to $V = 0$. Attention may then be entirely concentrated on the grains with V-values 1, 2, 3, etc., which contribute more significantly to the starch percentage on a weight basis.

Since the standard samples (*cf.* 3.3) are analysed by the same method, the mean level of the values found is not altered by this simplification. In any particular case, however, the value found depends somewhat on the percentage by weight in the sample of potato-starch grains smaller than 36.8 μ. This percentage may vary from about 20 % to 30 %, giving rise to a variation in the estimated content in the ratio of 80 : 70. When 4 unit countings are made per sample, this variation is not large in comparison with that due to other causes (*cf.* 4).

Should it be necessary, for greater accuracy, to carry out more than 4 unit countings per sample, it would be advisable to use a less simplified classification.

APPLICATION OF THE METHOD

To demonstrate how the method was put into practice in analysing Dutch bread flour, data concerning the period September 1 - October 30, 1950 will be quoted. During this period 151 samples were analysed. The potato-starch content prescribed was 5 %.

Table I summarises the frequency distribution of the values found, in classes of 0.5 %. Table I also shows the mean error for each separate class, calculated by using formula (3).

The table shows that in this particular period the mean value found for the content of potato-flour lies very near to the prescribed value of 5 %.

The mean error increases slightly with increasing potato-flour content, but within the range where most of the values are found it may be assumed to be nearly constant.

TABLE I

FREQUENCY-DISTRIBUTION AND MEAN ERROR OF THE POTATO-STARCH CONTENT OF 151 SAMPLES OF FLOUR. (COMPARE FIG. 2)

Content in %		2		3		4		5		6		7		8		9
Frequency	0	4	1	12	10	17	17	28	24	16	11	7	2	1	1	0
Mean error in %		0.53	0.46	0.75	0.64	0.70	0.84	0.75	0.82	0.99	0.74	0.75	0.89	0.61	1.02	

Mean content: 5.19%.
Mean value of the mean error: 0.775%.

References p. 277.

DESCRIPTION OF THE PROCEDURE IN PRACTICE

1. *Special apparatus*

a. Mixer for the sample of flour, *e.g.* a small, rectangular, rotating box. A double mixing-box is shown diagrammatically in Fig. 3.

b. Mixer for the suspensions. 50 ml-glass cylinders containing the suspensions are fixed in metal clamps in a water bath. The mixing action is carried out by conical, brass plungers in such a way that no air bubbles are formed. The two extreme positions of the plungers are shown diagrammatically in Fig. 4.

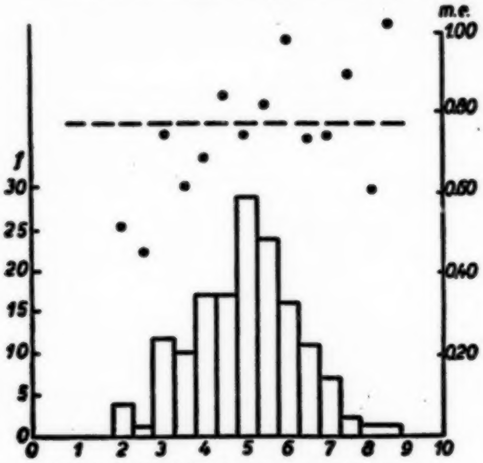


Fig. 2 Graphical representation of Table I. Horizontal scale: potato-starch content in %. Vertical scale:
f = frequency
m.e. = mean error

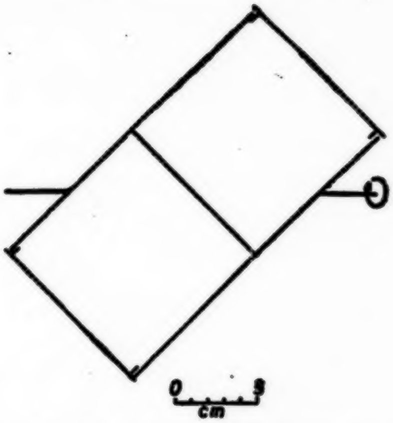


Fig. 3 Mixing box for flour 1.a.

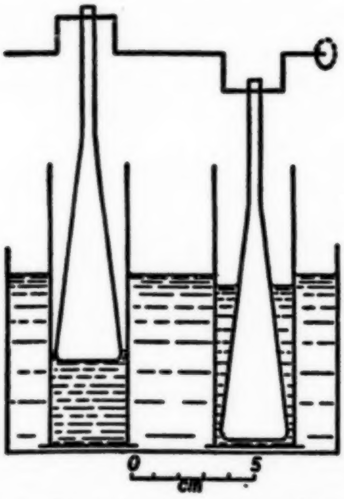


Fig. 4 Mixer for the suspension 1.b.

c. Counting-chamber (haemocytometer) with a clearance of 0.1 mm between object-slide and cover-glass.

d. Brass cylinder, about 3 cm in diameter × 6 cm in height, fitting over the counting-chamber and resting on the object-slide, with the cylinder base recessed so as to leave a clearance of about 0.5 mm above the cover-glass. When the cylinder is filled with warm water, the preparation is evenly warmed.

e. Scale, made as described above and shown in Fig. 1, on a strip of white paper, fixed on black cardboard, with a fold on one side for ease of handling. It is used with a larger piece of black cardboard as a background.

The white scale is then clearly visible.

f. A good microscope with a camera lucida.

2. *Concentrated stock solution for the suspension-medium*

The composition of 1 litre is as follows:

60 g	gelatine
200 g	sodium acetate
300 g	glycerine
0.5 g	phenol
560 g	tap water

3. *The procedure*

Thoroughly mix a sample of about 200 g of the flour. Place 1 g of the sample in a 50-ml glass cylinder, add 4.9 ml of water and mix well with a glass rod. Mix again after a resting-period of about 15 min. It is important that no clumps should be left uncrushed.

Fix the glass cylinder in the mixer. Add 18 g, *i.e.* 16.1 ml of the stock-solution, liquified by warming. The total volume of the suspension-medium is thus brought up to 21 ml. Fill the bath with cool tap water and put the mixing-plungers in action until stiffening of the suspension begins.

Take pieces (not drops) of the suspension and place them on the counting-chamber. Put the cover-glass in position and place the brass warming-cylinder, filled with water at 35° C, over the preparation. After 30 seconds (or as long as the grains take to sink) the cylinder is removed. When the preparation has cooled sufficiently it is ready for observation.

Observe the preparation at the appropriate magnification. Measure with the scale the potato-starch grains in the field of vision. Note the V-values. Repeat with other fields until an area of 4×2.3 mm^2 of the preparation has been counted (4 unit countings). The sum of the V-values is the S (V) of formulae (1) and (2). Multiply by the factor 0.052 (according to formula (2)) to obtain an estimate of the percentage of potato-starch in the sample of flour.

ACKNOWLEDGEMENT

The author expresses his gratitude to Dr N. L. KENT of the Cereals Research Station at St. Albans for revising the English manuscript.

SUMMARY

A microscopical method is described for estimating the percentage of potato-starch added to flour.

A haemocytometer (as used for determining the number of blood corpuscles in blood samples) is filled with a rather stiff suspension of flour, in which the starch grains are uniformly distributed. The suspension in the haemocytometer is then liquified by warming so that all the starch grains collect on the bottom.

References p. 277.

The potato-starch grains are readily identified microscopically. By combination of counting and classifying the grains according to size, the amount of potato-starch in a certain number of visual fields may be estimated.

Some data are given concerning the potato-starch content of Dutch bread flour during the period September 1th - October 30th, 1950.

RÉSUMÉ

L'auteur décrit une méthode microscopique permettant de déterminer le pourcentage d'amidon de pomme de terre ajouté à la farine.

Un hémocytomètre (appareil utilisé pour déterminer le nombre de globules dans le sang) est rempli d'une suspension relativement épaisse de farine, bien homogène. Cette suspension est ensuite liquéfiée par chauffage et les grains d'amidon se rassemblent au fond de l'appareil.

L'amidon de pomme de terre est alors rapidement identifié au microscope. Après avoir compté et classé les grains d'après leur grosseur, on peut déterminer la teneur en amidon de pomme de terre.

L'auteur donne les résultats obtenus avec différentes farines de pain hollandaises, du 1er septembre au 30 octobre 1950.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine mikroskopische Methode zur Bestimmung der dem Mehl zugesetzten Menge Kartoffelstärke wird beschrieben.

Ein Hämozytometer (Apparat, welcher für die Bestimmung der Anzahl Blutkörperchen in Blutproben verwendet wird) wird mit einer ziemlich steifen Suspension von Mehl gefüllt, in welcher die Stärkekörner regelmässig verteilt sind. Dann wird die Suspension im Hämozytometer durch Erwärmen verflüssigt, sodass alle Stärkekörner sich am Boden ansammeln.

Die Kartoffelstärke-Körner können leicht mit Hilfe des Mikroskopes identifiziert werden. Durch kombiniertes Zählen und Klassifizieren der Körner nach ihre Grösse kann die Kartoffelstärke-Menge in einer Anzahl Sehfelder bestimmt werden.

Angaben über den Kartoffelstärke-Gehalt von holländischem Brotmehl in der Periode vom 1. September bis 30. Oktober 1950 werden angeführt.

REFERENCES

[1] B. V. J. Cuvelier, *Mededeel. Koninkl. Vlaam. Acad. Wetenschap. Belg., Klasse Wetenschap.*, 6 (1944) No. 12.

[2] K. Zijlstra, *Verslag Landbouwk. Onderzoek Rijkslandbouwproefstation*, 47 (1941) 1223.

Received June 23rd, 1951

NOUVELLES RÉACTIONS ANALYTIQUES DU COBALT. APPLICATION À L'ANALYSE DES ACIERS

par

M. JEAN

Paris (France)

OBJET DE L'ÉTUDE

Le présent travail traite de deux réactions analytiques du cobalt ayant reçu application au dosage spectrophotométrique de cet élément.

L'une de ces réactions, qui fait usage de dérivés de la malonylurée, n'a, semble-t-il, pas été décrite jusqu'ici.

L'autre, qui fait emploi du trilon, était d'ores et déjà décrite.

Les mesures des densités optiques sont faites en lumière sensiblement monochromatique, et dans tous les cas, les courbes de dosage obtenues sont des droites.

DÉRIVÉS BARBITURIQUES ET LEURS APPLICATIONS

L'origine du présent travail remonte à une tentative d'application de la réaction de PARRI au dosage du cobalt.

On sait que la majorité des hypnotiques barbituriques donnent avec les sels de cobalt, en milieu alcoolique et ammoniacal, des complexes cobalto-amminés, solubles ou insolubles, et colorés diversement, en rouge, en violet, ou en bleu[1].

LAPIÈRE[2] montre que la réaction de PARRI est positive avec diverses sulfamides, et qu'elle est même alors plus sensible que dans le cas des barbituriques, et il étudie la constitution des complexes cobalteux formés.

J'ai pu observer que de nombreux barbituriques et de nombreuses sulfamides donnent la réaction de PARRI, selon la technique relatée par LAPIÈRE, c'est-à-dire en milieu méthylique, mais qu'il en est d'ailleurs de même en présence d'éthanol, en lieu et place du méthanol; et qu'en milieu aqueux, le véronal donne même une réaction positive; il m'a été aussi possible d'obtenir une gamme de colorations violettes bien graduées, en fonction des doses de cobalt introduites dans chaque terme de la gamme.

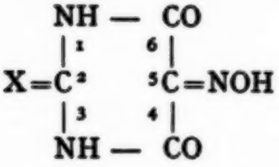
C'est afin d'augmenter la solubilité dans l'eau du dérivé barbiturique, et en vue d'étudier la réaction en milieu aqueux, que j'ai fait appel à l'acide barbiturique lui-même; puis afin de profiter de l'affinité bien connue des ions cobalt avec le groupement nitreux, à l'acide barbiturique nitrosé.

Bibliographie p. 292.

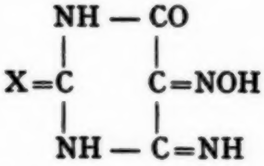
J'ai obtenu avec un bon rendement, par nitrosation directe de l'acide barbiturique, cette dernière substance, qui d'ailleurs n'est autre que l'acide violurique.

Celui-ci a, dès l'abord, donné une réaction positive très sensible avec les sels de cobalt *.

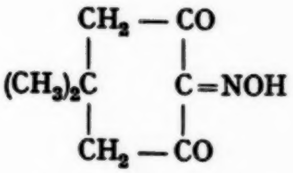
Ainsi était confirmée la notion d'affinité fonctionnelle que signale en particulier **Feigl**[3], du groupement NOH vis-à-vis des ions cobalt; mais de plus, ce groupement est contigu aux deux groupements CO, et ce squelette autorise le rapprochement avec l'*iso*-nitroso-diméthyl-dihydro-résorcine (*iso*nitrosodimédon), autre réactif du cobalt (**Shome**[4]).



dérivés barbituriques
(X = O, S, NH)



dérivés imino-maloniques



*iso*nitrosodimédon

L'acide violurique est donc un réactif du cobalt, et cette propriété étant acquise, le thio dérivé (de la thiourée: X = S) et l'imino dérivé (de la guanidine: X = NH), puis les mêmes dérivés de la série imino-malonique, ainsi qu'un dérivé des pyrazolones, ont été étudiés, comme possédant tous un squelette identique à celui de l'acide barbiturique, ou voisin de celui-ci.

Les résultats de ces investigations sont résumés ci-après, dans la conclusion; c'est l'*iso*nitroso-malonyl-guanidine que l'on proposera et que l'on appliquera finalement comme réactif du cobalt.

SYNTHÈSE DES RÉACTIFS

Dérivés maloniques

Acide iso-*nitroso-barbiturique* (acide violurique). L'acide violurique est obtenu classiquement à partir de l'acide urique: celui-ci est oxydé par le chlore naissant en alloxanthine ou alloxane; le chlorhydrate d'hydroxylamine transforme ces substances en acide violurique. A côté de ce mode opératoire bien connu, on connait la réaction de **Baeyer**[5] de nitrosation directe de l'acide barbiturique par le nitrite de potassium. C'est par cette réaction que j'ai été amene, ainsi qu'il est mentionné ci-dessus, à préparer l'acide violurique **

---

* Technique de la réaction identique à celle donnée en appendice, pour la malonylguanidine.

** Préparation de l'acide barbiturique: **Michael**[6]; mode opératoire pratique: Organic Synthesis[9]. Nitrosation par le procédé pratique de **Van Klooster**[10] (servant à la nitrosation de l'acide R). De l'acide violurique, préparé par nos soins à partir de l'acide urique, a donné les mêmes réactions du cobalt que l'acide violurique obtenu par nitrosation de l'acide barbiturique.

Acide isonitroso-thiobarbiturique. La thiourée se condense avec le malonate d'éthyle sodé, tout comme l'urée (Michael[6,7,11], Dox et Plaisance[12]). L'acide thiobarbiturique ainsi obtenu est nitrosé par le nitrite de sodium (quantités moléculairement équivalentes) en milieu acétique et au-dessous de 0°; l'acide *iso*nitroso-thiobarbiturique cristallisé en aiguilles, par addition d'acide chlorhydrique dilué et froid (Isherwood[13]).

Iso*nitroso-malonyl-guanidine.* La malonyl-guanidine se forme selon Michael[7,8] par action du rhodanate de guanidine sur le malonate d'éthyle sodé, selon la réaction ci-dessus; cet auteur se sert également, comme matière première, du carbonate de guanidine. La nitrosation de la malonylguanidine est prévue par Traube[14].

J'ai préparé initialement la malonylguanidine à partir du rhodanate de guanidine, lui-même obtenu par la méthode classique à partir du thiocyanate d'ammonium[17]. J'ai employé également le carbonate de guanidine du commerce, mais c'est le nitrate de guanidine, produit maintenant très courant *, qui constitue la meilleure matière première (mode opératoire en appendice).

Dérivés imino-maloniques

L'imino-malonylurée (ou 2,6-dioxy 4-amino-pyrimidine) est décrite par W. Traube[15,16] et son mode de préparation établi par Conrad[18]; l'obtention des substances de cette série iminée est d'ailleurs calquée sur celle des dérivés maloniques ci-dessus envisagés, l'ester cyanacétique remplaçant l'ester malonique.

La nitrosation, selon Traube ** conduit au réactif cherché: 5-*iso*nitroso, 2,6-dioxy 4-amino-pyrimidine, substance cristalline, blanche après recristallisations.

L'imino-malonyl-thiourée (ou 2-thio 6-oxy 4-amino-pyrimidine) est synthétisée comme la substance précédente, à partir de la thiourée; on passe au dérivé 5-*iso*nitrosé au moyen du nitrite de sodium en milieu acétique (Traube[16], Conrad[18]) ***.

L'imino-malonyl-guanidine (ou 2,4-diamino 6-oxy-pyrimidine), dérivé de la guanidine correspondant aux deux précédents, s'obtient par les mêmes méthodes, à l'aide de la guanidine (sous forme de carbonate, ou mieux de nitrate).

Mode opératoire de la synthèse: Traube[15], Conrad[18]; nitrosation selon Traube[15] ****.

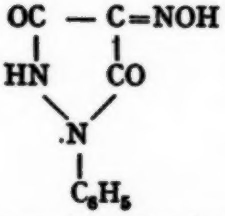
La 4,6-diamino 2-thio-pyrimidine est obtenue par condensation de la thiourée avec le nitrile malonique, et l'on passe ensuite au dérivé 5-*iso*nitrosé (Traube[16])*****.

---

* Saint Gobain.
** Réf. 15 p. 1382.
*** Réf. 16 p. 71-73 et réf. 18 p. 313.
**** Réf. 15 p. 1375 et 1376 et réf. 18 p. 313.
***** Réf. 16 p. 80-82.

Dérivés des pyrazolones

Certains de ces dérivés peuvent être *iso*nitrosés, et présenter ainsi cette fonction nitrosée contiguë à deux groupements CO: c'est le cas en particulier de la 1-phényl 4-*iso*nitroso 3,5-pyrazolidine.



Cette substance s'obtient par condensation du malonate d'éthyle avec la phénylhydrazine (Conrad et Zart[19]) *; la nitrosation, selon Michaelis Burmeister[22] conduit au dérivé *iso*nitrosé en cristaux rouge foncé.

PARTIE ANALYTIQUE

Avec l'acide violurique on a obtenu des gammes de dosage parfaites, en opérant à partir de doses constantes de fer pur et de doses croissantes de cobalt, selon la technique indiquée en appendice pour le dérivé malonyl-guanidique (avec cette différence que la réaction de coloration: addition du réactif, d'acétate et de phosphate d'ammonium, et d'acide nitrique, doit être faite à l'ébullition et non à froid).

L'iminomalonylthiourée et la 4,6-diamino 2-thio-pyrimidine *iso*nitrosées, la 1-phényl 4-*iso*nitroso 3,5-pyrazolidine, ne donnent aucune coloration, ou bien celle-ci n'est pas en rapport avec la quantité de cobalt mise en oeuvre. Ces réactifs ont donc été abandonnés.

L'iminomalonylguanidine *iso*nitrosée conduit à des gammes dont les termes comportant les doses les plus élevées de cobalt ne présentent pas une coloration proportionnelle à la dose de cobalt mise en oeuvre (réaction colorée faite à l'ébullition). Les phénomènes sont les mêmes avec l'*iso*nitroso-malonyl-thiourée (réaction faite à froid).

Mais ces deux substances sont des réactifs très sensibles du cobalt, la seconde tout particulièrement; et celle-ci conduit à des colorations qui atteignent très vite un maximum pour de faibles quantités de cobalt. La stabilité des colorations dans le temps est loin d'être parfaite. En vue du but poursuivi, ces deux réactifs, sont donc trop sensibles; ils paraissent présenter, la malonylthiourée nitrosée principalement, un intérêt comme réactifs qualitatifs du cobalt (sous réserve de vérification complémentaire de leur spécificité).

L'*iso*nitrosomalonylguanidine et l'*iso*nitroso-imino-malonylurée sont, en définitive, avec l'acide violurique, les seuls réactifs retenus pour une étude plus approfondie, en vue de leur application possible au dosage du cobalt.

---

* Cette réaction aboutit, non à la 1-phenyl 3-oxy 5-pyrazolone de Conrad et Zart, mais bien à la 1-phényl 3-amino 5-pyrazolone, ainsi que cela a été établi par Weissberger et Porter[20, 21].

Bibliographie p. 292.

Acide violurique. En présence de fer (4 mg en essai), et de cobalt (0.48 mg Co en essai), selon la technique donnée en appendice (réaction colorée faite à l'ébullition), on obtient la courbe (1) (Fig. 1) de l'absorption du complexe cobaltique en fonction de la longueur d'onde. La courbe (2) (Fig. 1) indique la lecture de l'appareil correspondant à une augmentation constante de la densité optique du liquide examiné: c'est donc la courbe de sensibilité du dosage, et celle-ci est d'autant meilleure que l'écart entre les deux courbes 1 et 2 est plus faible. On a donc choisi comme optimum : 470 mμ.

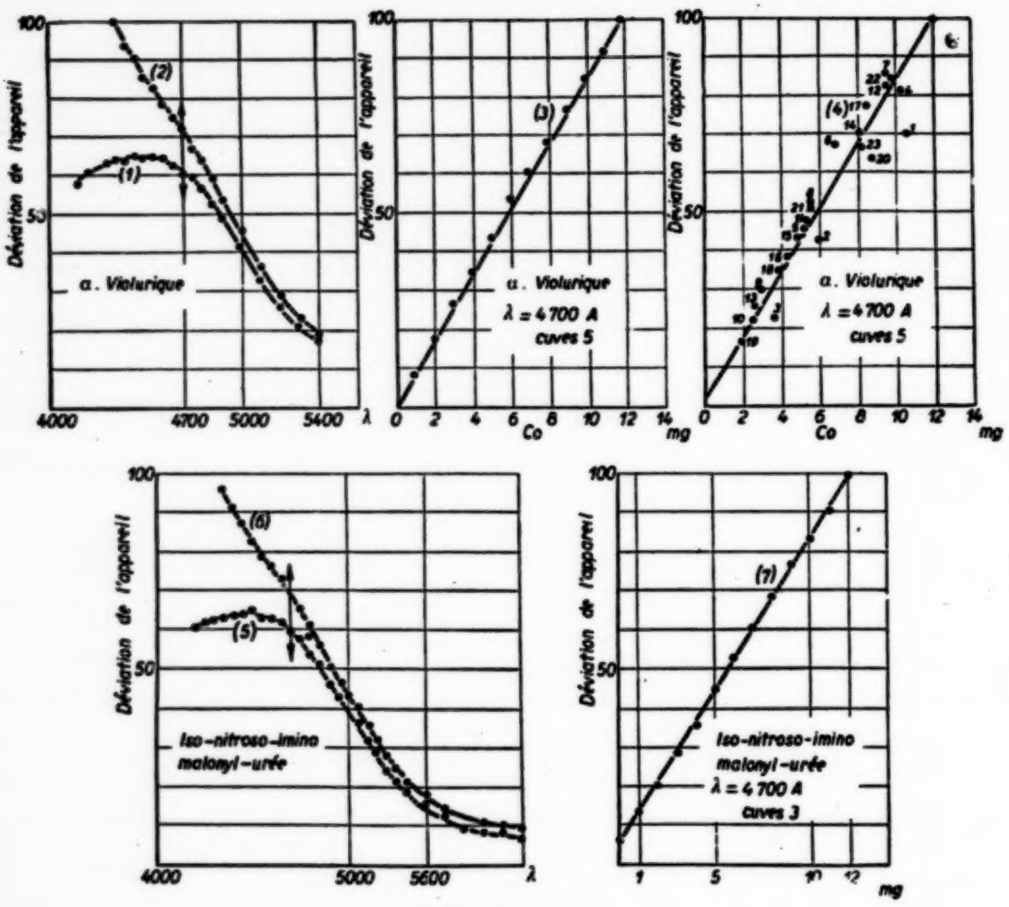


Fig. 1 à 5

La courbe (3) (Fig. 2) donne une excellente droite de dosage pour la gamme de calibration (mode opératoire en appendice), mais la courbe (4) (Fig. 3) montre une notable dispersion des résultats dans le dosage du cobalt, au moyen de l'acide violurique, des différents aciers-types.

Il a pu être observé, en outre, que si, en présence d'une quantité constante de cobalt, on fait varier d'un essai à l'autre les quantités de fer mises en oeuvre,

Bibliographie p. 292.

les colorations sont d'autant plus faibles que la quantité de fer présente est plus grande. Ces faits, qui dénotent l'influence du fer et celle de certains éléments d'alliage, conduisent à interposer une séparation à l'oxyde de zinc, selon la technique ci-après.

Mode opératoire avec séparation à l'oxyde de zinc Prise d'essai: 0.5 g. Attaque: 40 ml d'acide chlorhydrique (1.18) au demi, oxyder par l'acide nitrique (1.33) (soit 5 ml). Évaporer presque à sec, reprendre par 10 ml d'acide chlorhydrique (1.18). En diluant avec de l'eau, faire passer en fiole jaugée de 200 ml. Neutraliser par l'ammoniaque (le milieu doit rester légèrement acide). Précipiter par une suspension aqueuse d'oxyde de zinc (le milieu doit être brun, sans net excès d'oxyde de zinc qui donne une coloration plus pâle).Compléter à 200 ml avec de l'eau, agiter. Filtrer (rejeter premières portions). Prélever 10 ml du filtrat, ajouter 10 ml de solution de sulfate d'ammonium (au 1/10) et développer la coloration (*cf.* Appendice).

Gamme de dosage: Attaque 10 g de fer pur par 100 ml d'acide chlorhydrique (1.18) au demi; oxyder par l'acide nitrique (1.33) (soit 25 ml). Évaporer presque à sec, reprendre par 20 ml d'acide chlorhydrique (1.18), compléter avec de l'eau à 200 ml en fiole jaugée. Prises d'essai : 10 ml.

A chacune d'elles ajouter des doses variables de cobalt ($\leqslant$ 1.5 mg Co) d'une liqueur titrée de sulfate de cobalt; neutraliser par l'ammoniaque, précipiter par l'oxyde de zinc et poursuivre comme ci-dessus.

Bien que la technique ainsi modifiée donne toute satisfaction, on ne la retiendra finalement pas, la séparation à l'oxyde de zinc étant une complication inutile et le réactif définitivement adopté permettant de s'en affranchir.

Imino-malonylurée iso*nitrosée.* Le mode opératoire indiqué en annexe pour la malonyl-guanidine *iso*nitrosée, s'applique également à l'imino-malonylurée *iso*nitrosée (réaction de coloration à chaud).

Les courbes d'absorption et de sensibilité sont données dans la figure 4 (courbes 5 et 6); la longueur d'onde optimum est de 470 mμ.

La droite de la gamme de dosage (Fig. 5-courbe 7) est parfaite, mais la droite de dosage des aciers types (Fig. 6-courbe 8) présente une notable dispersion.

Comme pour l'acide violurique, la quantité de fer mise en oeuvre en présence du cobalt influe sur la coloration, celle-ci étant d'autant plus affaiblie que la quantité de fer en présence est plus grande. Les dosages du cobalt dans les aciers types, avec la technique de séparation à l'oxyde de zinc, conduisent à des résultats exacts.

Mais ce réactif donne des colorations dont l'intensité évolue quelque peu avec le temps de chauffage et d'ébullition, lors du développement de la réaction colorée.

Pour cette raison, jointe à la nécessité d'opérer la séparation à l'oxyde de zinc, l'imino malonylurée *iso*nitrosée a été abandonnée.

Iso*nitroso-malonylguanidine.* Les techniques de préparation et d'emploi de ce réactif sont décrites en appendice.

Bibliographie p. 292.

La courbe d'absorption et de sensibilité est donnée dans la Figure 7 (courbes 9 et 10).

Droite d'étalonnage de la gamme: Figure 8 courbe 11.

Droites de dosage du cobalt dans les aciers types: Figures 9 à 12 (courbes 12 à 15).

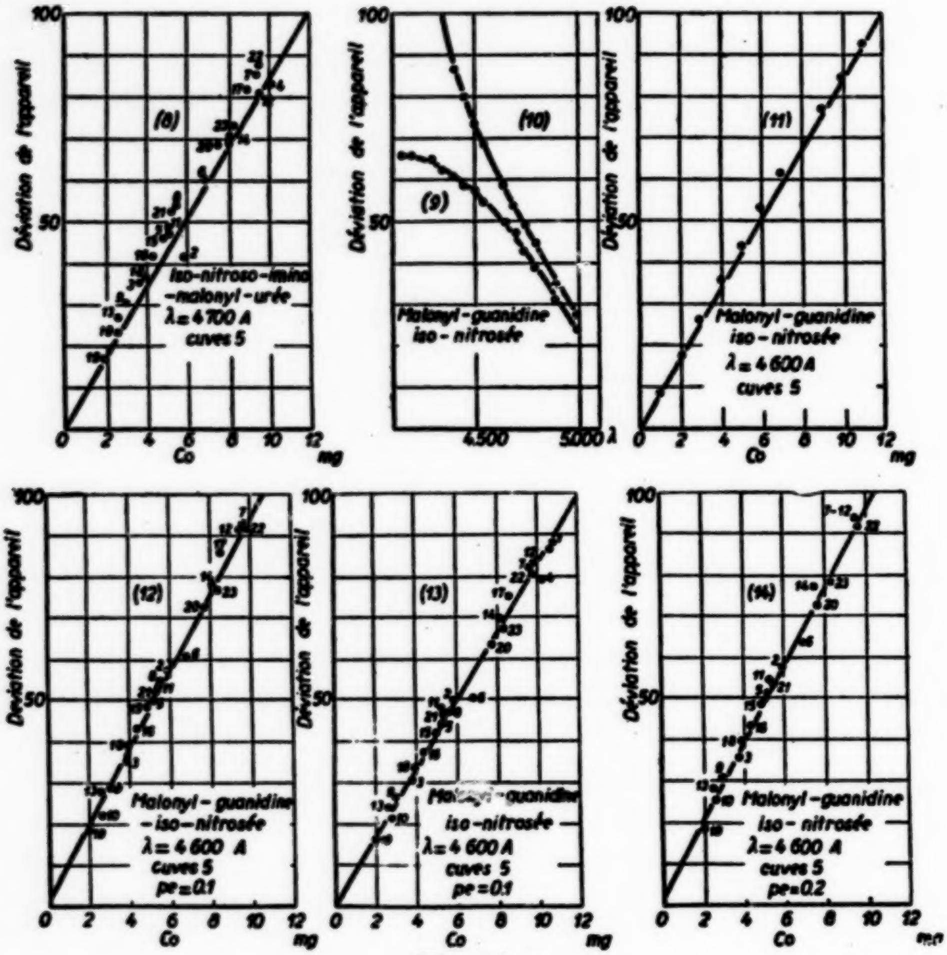


Fig. 6 à 11

Les droites 12 et 14 sont obtenues par réglage à 100 du spectrophotomètre à l'aide de l'essai témoin de la droite de calibration contenant 12 mg de cobalt, en présence de 0.100 g de fer; les droites 13 et 15 sont obtenues par réglage à 100 au moyen de l'acier type 1.

Les droites de dosage présentent des dispersions très acceptables, permettant de fixer l'approximation du dosage à ± 0.1 % Co près, avec maximum mesuré de 12 % Co.

Bibliographie p. 292.

Des doses de fer variables, mises en présence du réactif, avec une dose fixe de cobalt, ne font pas varier l'intensité de la coloration qui se montre très fixe, dans une large limite des quantités de fer mises en oeuvre (jusqu'à vingt fois la prise d'essai de 0.1 g Fe). La séparation à l'oxyde de zinc est donc totalement inopportune et inutile. La coloration est, en outre, très stable dans le temps.

Dosage au moyen du trilon

La méthode ci-après a trait à une réaction du cobalt utilisant le trilon B (ou acide éthylènediamine-tétra-acétique, ou complexone IV), découverte par SOUCHAY ET FAUCHERE[23] et appliquée par ces auteurs au dosage polarographique du cobalt. Parmi les très nombreuses applications analytiques des trilons, à citer le titrage réductimétrique du complexe cobaltique trivalent du trilon B par les liqueurs de chlorure chromeux[24].

La réaction de SOUCHAY ET FAUCHERE se fait en ajoutant, à la solution de sel de cobalt, du trilon B; en mileu acéto-acétique tamponné (pH 5.5 environ), on ajoute du peroxyde de plomb et on agite: une coloration rose se développe, qui est caractéristique des sels de cobalt.

Je me suis proposé d'appliquer cette réaction au dosage du cobalt dans les aciers, et cela sans qu'il soit nécessaire de passer par la séparation à l'oxyde de zinc qu'exigent la plupart des autres méthodes classiques.

Le peroxyde de plomb présente l'inconvénient de troubler la liqueur; aussi d'autres oxydants ont-ils été essayés, savoir: le persulfate, l'eau bromée, l'iodate, le bromate et le chlorate de potassium, enfin l'eau oxygénée.

Le persulfate, bien que n'oxydant pas le manganèse dans le milieu choisi, ne donne qu'une coloration très fugace. L'eau bromée donne bien la coloration rose attendue, mais gêne par sa coloration propre. Des trois sels de potassium, seul le bromate donne la réaction colorée.

L'eau oxygénée enfin donne des colorations très stables; elle a donc finalement été retenue.

Influence de la dose de trilon. Dans différents essais, on introduit 5, 10, 15 et 20 ml de la solution de trilon (à 50 g/l); il est apparu qu'au delà de 15 ml la coloration rouge semble s'atténuer avec le temps; la dose de 10 ml en revanche donne des colorations comparables d'un essai à l'autre, et stables dans le temps.

L'acidité peut croître à partir de pH 5, et dans de larges limites (pH 0 et au delà). Des essais comportant l'introduction d'acide acétique (quelques millilitres) ont aussi donné de bons résultats. C'est cependant l'acide phosphorique qui a finalement été retenu, étant déjà employé dans le réactif d'attaque.

Les tartrates et les fluorures sont sans action nuisible sur la coloration. Les tartrates ont toutefois pour effet d'amener, en présence de fer, une précipitation, vraisemblablement due à une hydrolyse du sel ferrique dans le milieu peu acide; en milieu oxalique-fluoruré, destiné à complexer le sel ferrique, cette précipitation ne se produit pas.

Bibliographie p. 292.

On introduit un borate, afin de complexer l'excès de fluorure.

Les éléments d'alliage des aciers (Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, W, V, Ti, etc.) sont, avec la technique décrite, sans effet sur la coloration.

Le mode opératoire décrit est valable à partir de 2 % de cobalt. La courbe d'absorption et de sensibilité du complexe a été déterminée (Fig. 13, courbes 16 et 17).

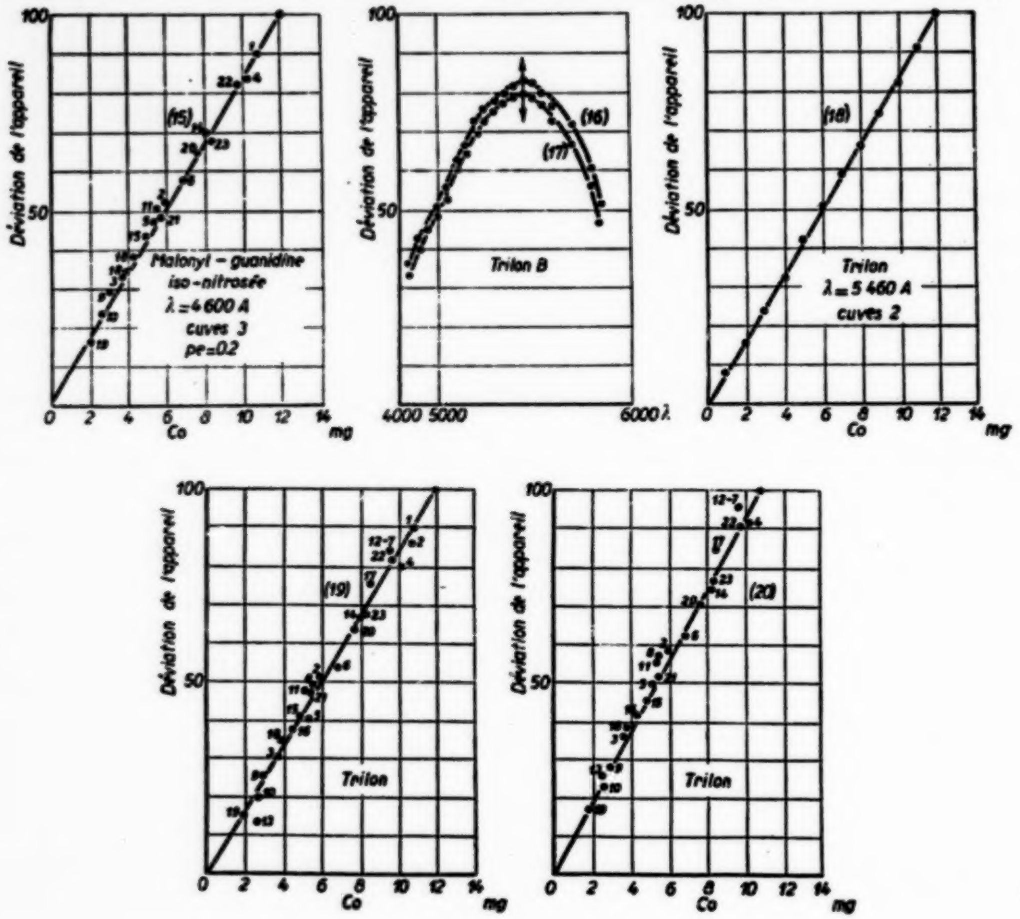


Fig. 12 à 16

Les figures 14 à 16 (courbes 18 à 20) indiquent les résultats obtenus dans le tracé de la droite de dosage (Fig. 14), et dans les dosages du cobalt dans les aciers types, par la méthode étudiée.

Pour les teneurs inférieures à 2 %, la technique directe ne s'applique plus, vu la faible intensité de la coloration rose résultante; l'on ne peut pas en effet augmenter la prise d'essai de 0.05 g, la quantité de fer en présence devenant trop importante, d'où précipitation du fer.

Pour rester applicable, le procédé suppose une séparation préalable à l'oxyde

Bibliographie p. 292.

de zinc qui permet d'augmenter la prise d'essai, vu l'absence de fer dans le milieu en réaction.

Mais il est toutefois préférable d'éviter cette séparation à l'oxyde de zinc, en opérant pour ces faibles teneurs au moyen du procédé classique au sel nitroso-R.

Mode opératoire avec séparation à l'oxyde de zinc (Co$<$2%). Prise d'essai: 1 g. Attaquer et séparer par l'oxyde de zinc (*cf.* mode opératoire au paragraphe acide violurique). Du liquide, complété à 200 ml, puis filtré, prélever deux prises d'essai de 10 ml (correspondant à une prise d'essai de 0.05 g) que l'on reçoit dans deux fioles jaugées (de 100 ml).

Ajouter successivement, à l'un des essais:

10 ml d'acide phosphorique (1.7) au 1/10, 10 ml de solution de trilon (50 g/l) et 0.5 ml d'eau oxygénée (100 vol);

à l'autre essai: les mêmes réactifs, non comprise la solution de trilon.

Chauffer jusqu'à début d'ébullition, refroidir sous courant d'eau, compléter à 100 ml en fioles jaugées.

La gamme témoin est préparée selon le mode opératoire indiqué en appendice, méthode au trilon; les prises d'essai de fer sont de 1 g et les volumes de liqueur cobaltique (9) sont 0-5-10-15-20 ml, de manière à couvrir jusqu'à 2 % Co.

Mesures photométriques: *cf.* méthode directe au trilon.

CONCLUSIONS

Une étude systématique a porté sur divers dérivés nitrosés de la malonylurée et de l'imino-malonylurée, en vue de leur emploi comme réactifs du cobalt.

C'est l'*iso*nitroso-malonyl-guanidine que l'on a finalement retenue comme réactif du cobalt.

La réaction des ions cobalt-(III) avec le trilon a fait l'objet d'une application au dosage colorimétrique du cobalt.

L'une et l'autre de ces réactions sont appliquées au dosage spectrophotométrique du cobalt dans les aciers, aux teneurs comprises entre 2 et 12 %.

Ces dosages du cobalt sont directs et ne nécessitent aucune séparation préalable.

APPENDICE

1 — Synthèse du réactif: *iso*nitroso malonyl-guanidine

Obtention de la malonylguanidine. Dissoudre 122 g de nitrate de guanidine dans l'alcool absolu en quantité suffisante (ballon de 1.5 à 2 l, réfrigérant à reflux, bain marie). Préparer l'éthylate de sodium (200 ml d'alcool absolu, et 46 g de sodium, réfrigérant à reflux). Mélanger ces deux solutions alcooliques et faire bouillir quelques instants (15 min bain-marie, réfrigérant à reflux). Filtrer très rapidement sur buchner et fiole secs, laver le nitrate de sodium à l'alcool absolu tiède. Faire passer immédiatement dans le ballon (2 l) de l'appareil à reflux

Bibliographie p. 292.

ajouter le malonate d'éthyle (160 g). Ebullition au bain-marie, réfrigérant à reflux, avec tube de garde à chlorure de calcium, durée six heures.

Filtrer sur buchner. Redissoudre le précipité: le faire passer dans un bécher 2 l, ajouter 1 à 1.5 l d'eau et chauffer; tout le précipité doit se dissoudre. Laisser refroidir légèrement, acidifier par l'acide chlorhydrique et laisser cristalliser. Filtrer, laver à l'eau chlorhydrique au 1/10, essorer et sécher.

Remarque. Si l'on part du carbonate de guanidine opérer à l'aide des quantités suivantes de réactifs:

carbonate de guanidine: 31.5 g; malonate d'éthyle; 50 g; sodium: 15 g. La suite des opérations est inchangée.

Nitrosation. (TRAUBE[14]) A une solution ammoniacale, en quantités moléculairement équivalentes de malonylguanidine et de nitrite de sodium, ajouter lentement de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à acidité. La solution se colore d'abord en rose, puis il se forme un précipité gris-vert. Acidifier fortement par l'acide chlorhydrique, diluer avec de l'eau et alcaliniser nettement par l'ammoniaque. Porter immédiatement à l'ébullition. Diluer et laisser déposer. La solution est claire, violet foncé et le précipité est bleu violet.

Filtrer le précipité, le laver sommairement à l'eau froide. Le purifier en le dissolvant dans l'eau bouillante en laissant cristalliser par refroidissement.

Le sel ammoniacal de l'*iso*nitroso-malonylguanidine ainsi obtenu est en fins cristaux d'un beau bleu-violet foncé.

2 — Dosage direct du cobalt au moyen de l'*iso*nitroso-malonyl-guanidine

Réactifs

1 — Acide Spekker	a. sulfurique (1.83)	150 ml
	a. phosphorique (1.7)	150 ml
	Eau q.s.p.	1 litre

2 — Acide nitrique d = 1.33
3 — Acide nitrique d = 1.20
4 — Réactif: *iso*nitroso-malonylguanidine, solution aqueuse à 2 g/l
5 — Solution d'acétate d'ammonium à 500 g/l
6 — Solution de phosphate d'ammonium à 100 g/l
7 — Liqueur cobaltique à 0.954 g/l SO_4Co, 7 H_2O (1 ml = 0.2 mg Co)
8 — Fer pur

Mode opératoire

Prise d'essai = 0.100 g

Attaque: 10 ml d'acide (1). Oxyder par 5 ml d'acide nitrique (1.20) (3). Ebullition pour chasser les vapeurs nitreuses. Évaporer jusqu'à début d'émission des fumées sulfuriques. Reprendre par de l'eau, compléter à 250 ml en fiole jaugée.

Faire deux prises de 10 ml que l'on reçoit en fioles jaugées de 250 ml.

Essai. Ajouter 10 ml de réactif (4), 10 ml de solution d'acétate d'ammonium (5), 20 ml de solution de phosphate d'ammonium (6), puis 10 ml d'acide nitrique (2). Compléter à 250 ml avec de l'eau.

Témoin. A l'autre prise d'essai, ajouter les mêmes réactifs, non compris le réactif (4).

Mesure photométrique: méthode des témoins variables* $\lambda = 460$ mμ, cuve de 5 cm.

Remarques. 1) On peut faire une prise d'essai initiale de 0.200 g, et photométrer en cuves de 3 cm.

2) Le point 100 de l'appareil est à régler à l'aide d'un acier type (10 à 12 % Co par exemple), ou au moyen de la gamme de dosage.

Gamme de dosage

Prise d'essais: 0.100 g de fer pur (8). Ajouter:
0-5-10-15-20-25-30-35-40-45-50-55-60
ml de liqueur cobaltique (7), contenant:
0 — 0.001 etc. . . . à 0.012 g Co, soit correspondant à
0 — 1 % etc. . . . à 12 % Co (pour la prise d'essai de 0.100 g)

Attaque selon mode opératoire, et suite du dosage.

Mesure photométrique, méthode du témoin unique, celui-ci étant constitué par l'essai O. Cuves de 5 cm. $\lambda = 460$ mμ.

Remarque. Les prises d'essai des fioles jaugées de 250 ml étant 20 ml (et non 10 ml), correspondant donc à une prise d'essai (fictive) de 0.200 g, opérer de la même façon et photométrer en cuve de 3 cm. On obtient ainsi la droite de dosage valable pour les prises d'essai des aciers de 0.200 g (*cf.* remarque 1).

3 — Dosage direct au moyen du trilon

Réactifs

1 — Acide Spekker	a. sulfurique (1.83)	150 ml
	a. phosphorique (1.7)	150 ml
	Eau q.s.p.	1 litre

2 — Acide nitrique (1.33)
3 — Acide phosphorique (1.7) dilué au dixième
4 — Solution d'oxalate d'ammonium (50 g/l)
5 — Solution de fluorure de sodium (50 g/l)
6 — Solution de borate de sodium (30 g/l)
7 — Solution de trilon B (50 g/l)

---

* Spectrophotomètre JEAN ET CONSTANT.

Bibliographie p. 292.

8 — Eau oxygénée à 110 vol.
9 — Liqueur cobaltique à 4.77 g/l $SO_4Co.7\ H_2O$ (1 ml = 1 mg Co)
10 — Fer pur

Mode opératoire

Prise d'essai 0.5 g.

Attaque par 20 ml du mélange d'acides (1). Oxyder par 5 ml d'acide nitrique (2). Ébullition pour chasser les vapeurs nitreuses. Évaporer jusqu'à début d'émission des fumées sulfuriques. Reprendre par de l'eau, compléter à 100 ml en fiole jaugée.

Faire deux prises d'essai de 10 ml que l'on reçoit dans deux béchers pyrex de 100 ml.

Essai. Ajouter 20 ml de solution d'oxalate (4), 5 ml de solution de fluorure de sodium (5), 5 ml d'acide phosphorique au 1/10 (3), 10 ml de solution de borate de sodium (6), 10 ml de solution de trilon B (7) et 0.5 ml d'eau oxygénée (8). Chauffer jusqu'à début d'ébullition. Refroidir (sous courant d'eau). Compléter à 100 ml en fiole jaugée.

Témoin. A l'autre prise d'essai, ajouter les mêmes réactifs non compris le trilon, et opérer de la même façon.

Mesures photométriques. Méthode des témoins variables, cuves de 2 cm; λ = 546 mμ.

Gamme de dosage

Prises d'essai: 0.5 g de fer pur (10). Ajouter:
0-5-10-15-20-25-30-35-40-45-50-55-60
ml de liqueur cobaltique (9), contenant:
0 — 0.005 — 0.100 etc... 0.060 g Co, soit correspondant à
0 — 1 — 2 etc.... 12 % Co (pour la prise d'essai de 0.5 g)

Attaque selon le mode opératoire et suite du dosage.

Mesure photométrique, méthode du témoin unique, celui-ci étant constitué par l'essai 0 — Cuves de 2 cm, λ = 546 mμ.

Bibliographie p. 292.

4 — COMPOSITION DES ACIERS

No	Co	C	Mn	Ni	Cr	Mo	W	V
1	10.78	0.93	0.27	0.18	7.82	,,	1.05	0
2	5.90	0.95	0.26	0.16	5.32	,,	4.58	0
3	3.75	,,	0.2	,,	4.8	1.55	16.7	2.1
4	10.25	,,	0.2	,,	3,8	0.3	18.82	1.65
5	5.2	,,	0.1	,,	4.7	1	17.4	1.3
6	13.7 *)	,,	0.2	,,	4.3	0.76	18.7	1.8
7	9.6	0.8	0.25	0.1	4.8	0.96	18	1.55
8	5.5	0.8	0.24	0.16	3.78	1	17.14	0.95
9	3	,,	0.25	0.11	5.12	0.43	18.7	1.7
10	2.6	1.5	0.18	0.1	12.1	1	0	0
11	5.3	,,	0.38	0.18	13.8	1.33	0	0
12	9.6	0.95	0.37	0.11	8.98	0.03	1.34	0
13	2.6	0.825	0.35	0.14	7.3	1.2	16.8	2
14	8	,,	0.19	0.3	7	0.7	18.2	1.5
15	1.9	0.7	0.14	0.19	4.7	0.55	17	1.2
16	4.3	,,	0.31	0.31	4.9	0.6	18.2	1.55
17	8.5	,,	0.18	0.20	5.3	0.54	17.7	2
18	3.9	,,	0.37	0.1	4.7	1.75	17.8	1.1
19	2	,,	0.22	0.11	5.1	9.7	1.4	1.9
20	15.5 *)	0.75	0.19	0.12	3.85	0.05	15	1.8
21	5.4	,,	0.27	0.155	6.9	1.1	19.3	1.55
22	9.7	,,	0.37	0.15	5	1.1	20.5	1.7
23	16.7 *)	,,	0.17	0.20	5	1	18.7	1.6

* Prise d'essai 0.05 g

RÉSUMÉ

On étudie différents réactifs, de la série barbiturique, donnant des colorations avec les ions cobaltiques. Les méthodes de synthèse des dérivés nitrosés — barbituriques font l'objet d'une mise au point. Parmi les réactifs ainsi étudiés, l'*iso*nitroso-malonylguanidine est finalement proposée comme réactif du cobalt, en vue du dosage colorimétrique de cet élément dans les métaux ferreux, et spécialement dans les aciers à coupe rapide.

Le trilon B a reçu également application au dosage du cobalt par voie spectrophotométrique, dans le même domaine.

SUMMARY

Various reagents of the barbituric series, which give colorations with cobalt ions, have been studied. The methods of synthesis of the nitrosobarbituric derivatives are the object of the study. Among the reagents studied, *iso*nitroso-malonyl guanidine is proposed as the reagent for cobalt, in view of the colorimetric determination of this element in ferrous metals, and especially in high-speed steels.

Trilon B is equally used in the spectrophotometric determination of cobalt in the same field.

ZUSAMMENFASSUNG

Die verschiedenen Reagentien der Barbitursäurereihe, welche mit KobaltIII-Ionen Färbungen geben, wurden untersucht. Die Herstellungsmethoden der Nitroso-

Derivate der Barbitursäuren wurden verbessert. Von den untersuchten Reagentien wird schliesslich *Iso*nitroso-malonylguanidin als Reagens auf Kobalt vorgeschlagen und zwar zur kolorimetrischen Bestimmung dieses Elementes in den Ferro-Metallen und insbesondere in Schnelldrehstählen.

Das Trilon B wurde zur spektrophotometrischen Bestimmung von Kobalt auf demselben Gebiete verwendet.

BIBLIOGRAPHIE

[1] P. Lebeau et G. Courtois, Traité de Pharmacie chimique. T. III — 3° Ed. 1946 — (Paris ,Masson) p. 1923.
[2] C. Lapière, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 390.
[3] F. Feigl, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936) 401.
[4] S. C. Shoma, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 679.
[5] Beilstein T. 24 p. 506.
[6] A. Michael, *J. prakt. Chem.*, 35 (1887) 449.
[7] *id., ibid.*, 49 (1894) 25.
[8] *id., Am. Chem. J.*, 9 (1887) 219.
[9] Synthèses organiques. T. II p. 29. Edition française (Masson 1949).
[10] H. S. Van Klosster, *J. Am. Chem. Soc.*, 43 (1921) 746.
[11] Beilstein T. 24 p. 476.
[12] A. W. Dox et G. P. Plaisance, *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1916) 2156.
[13] P. C. C. Isherwood, *Proc. Chem. Soc.*, 25 (1909) 120.
[14] W. Traube, *Ber.*, 26 (1893) 2551.
[15] *id., ibid.*, 33 (1900) 1371 et 3036.
[16] W. Traube, *Ann.*, 331 (1904) 64.
[17] Beilstein T. 3 p. 82.
[18] M. Conrad, *Ann.*, 340 (1905) 310.
[19] M. Conrad et A. Zart, *Ber.*, 39 (1906) 2283.
[20] A. Weissberger et H. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 2133.
[21] P. E. Gagnon, J. L. Boivin et R. N. Jones, *Can. J. Research, Sect. B. Chem. Soc.*, 27 (1949) 190.
[22] A. Michaelis et R. Burmeister, *Ber.*, 25 (1892) 1502.
[23] P. Souchay et J. Faucherre, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 232.
[24] R. Pribil et L. Svestka, *Coll. trav. chim. Tchécoslov.*, 15 (1950) 31.

Reçu le 27 avril 1951

NOTE ADDITIONNELLE

Ce travail était à l'impression lorsqu'a été diffusé en France par les Revues d'extraits, le mémoire de R. L. Handa et S. Dutt (*J. Indian Chem. Soc.*, 27 (1950) 647) qui décrit les complexes de l'*iso*nitrosomalonylguanidine avec différents ions métalliques, y compris le dérivé cobaltique. La réaction telle qu'elle est décrite dans le présent travail, et les applications analytiques, restent toutefois originales par rapport aux données de Handa et Dutt. Ces auteurs mentionnent en outre l'obtention de l'*iso*nitrosomalonylguanidine, d'après I. N. D. Dass et S. Dutt (*Proc. Nat. Acad. Sci. India*, 9 (1939) 93; *C. A.* 36 (1941) 10, 331) à partir de la malonylguanidine, et selon un procédé analogue à ceux de Michael et de Traube, cités ci-dessus.

A remarquer enfin que, ainsi que je l'ai observé, les ions cuivriques complexent l'*iso*nitrosomalonylguanidine, et rendent le résultat des dosages du cobalt erroné par défaut. Ce point, peu important dans le cas des aciers à outils, est au contraire à prendre en considération, par exemple dans le cas des alliages légers.

STANNOMETRY
VOLUMETRIC DETERMINATION OF IRON(III), VANADATE, DICHROMATE, IODATE, BROMATE, FERRICYANIDE IONS AND IODINE

by

ZOLTÁN G. SZABÓ AND EDITH SUGÁR

University of Szeged, Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, Szeged (Hungary)

INTRODUCTION

The classic procedures dealing with the volumetric determination of oxidation-reduction systems apply potassium permanganate and sodium thiosulphate as standard solutions. Undoubtedly they are suitable for the solution of numerous analytical tasks, however, in the course of the evolution of chemistry new problems arose necessitating the introduction of new standard solutions.

Thus the application of potassium bromate, potassium dichromate, ceric sulphate, ferrous sulphate, titanous chloride, chromous sulphate, sodium arsenite, stannous chloride and recently, on recommendation of ERDEY AND BODOR[1], ascorbic acid, were suggested as volumetric standard solutions. A titrimetric solution can only be used if it yields with the substances to be measured only a single, well defined product, without the occurrence of side reactions.

Stannous chloride possesses very advantageous properties inasmuch as it produces completely uniform reactions, as will be seen below. To illustrate the significance of stannous chloride as stock solution let us consider a few of the more important members of the table of the oxidation potentials in the range of the reductive substances:

$Zn \rightleftharpoons Zn^{+2} + 2e$	-0.762	V
$H_3PO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_3 + 2H^+ + 2e$	-0.59	,,
$H_2C_2O_4$ aqua $\rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e$	-0.49	,,
$Fe \rightleftharpoons Fe^{+2} + 2e$	-0.43	,,
$Cr^{+2} \rightleftharpoons Cr^{+3} + e$	-0.41	,,
$2NH_3OH^+ \rightleftharpoons N_2O + H_2O + 6H^+ + 4e$	-0.05	,,
$Ti^{+3} \rightleftharpoons Ti^{+4} + e$	-0.04	,,
$Sn^{+2} \rightleftharpoons Sn^{+4} + 2e$	$+0.14$	,,
$2\ S_2O_3^{-2} \rightleftharpoons S_4O_6^{-2} + 2e$	$+0.17$	,,
$H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{-2} + 4H^+ + 2e$	$+0.20$	,,

Of these the $Cr^{+2} \rightleftharpoons Cr^{+3} + e$ system can be used as the basis of chromometry and the $Ti^{+3} \rightleftharpoons Ti^{+4} + e$ as that of titanometry, furthermore that of thiosulphate, which, in spite of its standard oxidation-reduction potential being very close to that of stannous chloride, can be employed for measuring iodine exclusively.

The oxidation potential of stannous chloride is relatively low, thus it is capable of reducing numerous substances and is also directly very reactive rendering possible too its application without a catalyst in numerous processes. It has the advantage, as compared with many other standard solutions, of furnishing a uniform oxidation product consisting of stannic chloride, which cannot react any further, as it cannot exist in a higher oxidation state. A characteristic of its reactivity is that it reacts with most substances at room temperature instantaneously, even reducing ferric iron at 60-70°C rapidly and completely.

MÜLLER AND GÖRNE[2] in their investigations "Potentiometrische Stannometrie" established the great reactivity of stannous chloride. The stannous ion causes well-defined changes of the potential of the equivalent-point. Nevertheless, two circumstances intervened with the general use of this excellent standard solution: namely the standardization of the solution and its storage, furthermore the difficulty of the potentiometric indication of the end-point.

Our investigations purposing the simple, accurate and inexpensive solution of some significant practical problems such as the determination of iron, chromium, vanadium etc. have already three years ago led us to apply stannous chloride as a generally applicable standard solution. We succeeded in overcoming both the difficulty of storing the standard solution and the detection of the end-point, with respect to the determination of the ferric ion, which has been reported in a previous paper[3]. On the basis of these good experiences it was attempted to generalize as much as possible the employment of titration with stannous chloride. As can be seen below the solution of the problem succeeded even better than expected by attaining such precise results which can compete with those of the best volumetric analytical methods.

EXPERIMENTAL

Preparation and Standardization of the Solution

Already many workers have dealt with the storage of stannous chloride stock-solutions using different methods. Many suggested to keep it in an inert gas atmosphere. We succeeded, however, in finding a way of supplying it almost automatically by the means of the following equipment (Fig. 1.)

Already on preparing the solution care was taken to prevent, as much as possible, its coming into contact with the air. 80 ml of conc. hydrochloric acid per litre are introduced into the flask, and on adding calcium carbonate (4-5 g) into it a vigorous evolution of carbon dioxide expels the air from the solution as well as from the flask. After these preparations the needed amount of

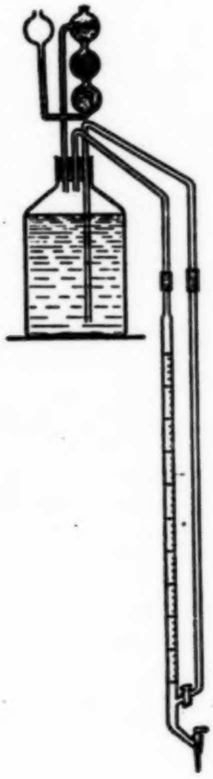


Fig. 1
Apparatus for the stannometric determinations

crystalline stannous chloride is quickly weighed and dissolved in the hydrochloric acid from which the air had been expelled, and then the storage bottle is filled up with boiled distilled water. Care must be taken that the evolution of the carbon dioxide should be continous in the course of the whole procedure. The mode of connection of the bottle with the burette will readily be seen by the figure. The flask is stoppered with a three-holed rubber cork. The solution flows from the flask through a side limb into the burette. The other is connected with the upper part of the burette thus creating a carbon dioxide atmosphere in it. The third was made for a modification of a small gas generator containing marble pieces and hydrochloric acid. If, owing to the decrease of the solution, the pressure diminishes, the level of the hydrochloric acid rises evolving carbon dioxide from the marble, thus equalizing the pressure and even bringing about an excess in pressure amounting to about 30-40 mm water column over the solution.

This small gas generator is also a sensitive indicator of any incompleteness of the sealing, in which case it immediately ceases to exert its manometer-like action.

Under such conditions the oxidation of stannous chloride depends exclusively on the remaining oxygen content of the solution.

The figure shown below demonstrates the variation of the titre, indicating that after the setting in of equilibrium the decrease is slight so that a daily control can be neglected (Fig. 2).

The standardization of the solution can be carried out by means of potassium bromate using rubrophene as indicator, or by potassium iodate employing starch as indicator in a manner described later in detail.

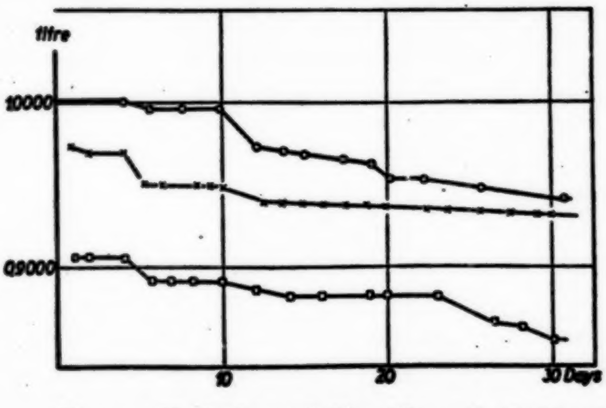


Fig. 2 Variation of the titre of stannous chloride solutions

The application of a stannous chloride standard solution necessitates the use of indicators. In certain cases the indication is brought about by the process, in others a colour reaction of the substance to be investigated is used, *e.g.* in the case of ferric iron. In this case the detection of the end-point by means of thiocyanate is spontaneous, becoming, however, far more accurate if the formation of molybdenum-blue is also utilized.

This double indication method rendered the volumetric determination of ferric iron very accurate.

The concentration of the acid employed at the measuring varied in the range of 1-12 per cent. Vigorous acidification is mostly needed in the case of dichromate and ferricyanide, which is not surprising at all as the determination of these ions requires a high hydrogen ion concentration in other procedurse too.

On catalysing the reaction the chloride ions play an important role. which will be described in detail in the section dealing with the stannometric determination of ferric iron. In the case of the analysis of iodine and iodate, the iodide ions act as catalyst promoting the conversion of stannous to stannic state.

In the following sections of this survey the procedures enabling the simple, rapid and accurate determinations supporting the applicability of stannous chloride as standard solution, will be described in detail.

The hitherto developed procedures can be grouped on the basis of the indications as follows:

1. A mixture of indicators	Fe^{+3}
2. Diphenylamine	$Cr_2O_7^{-2}$, VO_3^-
3. Without indicator	$[Fe(CN)_6]^{-3}$
4. Starch	I_2, IO_3^-
5. Indicating by the evolution of bromine	BrO_3^-

Determination of Ferric Ion

At room temperature the rate of reaction taking place between ferric chloride and stannous chloride is low, increasing at 60-75°C when it is practically quantitative. By decreasing the ferric iron concentration the velocity of the reaction slows down appreciably so allowance must be made for the detection of the end-point. The reactions runs down according to equation (1),

$$(1)\quad SnCl_2 + 2\ FeCl_3 \rightleftharpoons SnCl_4 + 2\ FeCl_2$$

however, the order of the reaction is uncertain. According to Noyes[4] the reaction is termolecular, but in the presence of chloride ions, — thus in our case — it is bimolecular. He also referred to the accelerating action of the chloride ions, however, attributing it simply to the salt-effect.

Weiss[5], considering the investigations of previous authors, established that although the importance of the salt-effect cannot be neglected, however, in the case of greater chloride concentration the change in the order of the reaction must rather be taken into account.

According to the experiments, the reaction runs down in the following two steps.

(2) $Fe^{+3} + [SnCl_4]^{-2} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} Fe^{+2} + [SnCl_4]^{-}$

(3) $Fe^{+3} + [SnCl_4]^{-} \xrightarrow{k_3} Fe^{+2} + SnCl_4$

Thus the stannous ion participates in the process in the form of $[SnCl_4]^{-2}$.

(4) $SnCl_2 + 2\ Cl^{-} \rightleftharpoons [SnCl_4]^{-2}$

From equations (2), (3) the following velocity equation can be derived:

$$(5) -\frac{d\,|Fe^{+3}|}{dt} = -2\frac{d\,|Sn^{+2}|}{dt} = k_2\,|Fe^{+3}|\,|[SnCl_4]^{-2}|\frac{k_3\,|Fe^{+3}|}{k_{-2}\,|Fe^{+2}| + k_3\,|Fe^{+3}|}$$

a) In neutral or slightly acid solutions a partial hydrolysis occurs, thus

(6) $k_{-2}\,|Fe^{+2}| > k_3\,|Fe^{+3}|$

When the ferrous ion concentration is already appreciable then equation (5) is simplified:

$$(7) -\frac{d\,|Fe^{+3}|}{dt} = \frac{k_2k_3\,|Fe^{+3}|^2\,|[SnCl_4]^{-2}|}{k_{-2}\,|Fe^{+2}|}$$

Excepting the initial state, when there is no ferrous ion present, the reaction can be considered to be of third order.

b) In the presence of hydrochloric acid the hydrolysis does not develop thus

(8) $k_{-2}\,|Fe^{+2}| < k_3\,|Fe^{+3}|$

consequently equation (5) will be

$$(9) -\frac{d\,|Fe^{+3}|}{dt} = k_2\,|Fe^{+3}|\,|[SnCl_4]^{-2}|$$

thus showing that the reaction is bimolecular. This is also proved by the experimental facts.

If the stannous chloride reacts in the form $[SnCl_4]^{-2}$, then the calculated reaction rate constant must be proportional to the square of the hydrogen-ion concentration, the considerations support this assumption.

The effect of the chloride ion was justified by GORIN[6] who carried out his measurements in perchloric acid medium observing a reaction rate 10^5-10^6 times slower. He attributed this to the repulsive action of the stannous and ferric ions, both having very high positive charges, whereas it is slight, or even negligible, between the chloride complexes and ferric iron.

In our investigations the factors influencing the reaction were also thoroughly studied. However, before discussing this in detail let us consider the procedure already reported in our previous paper[7].

20 ml of the ferric chloride solution to be examined, containing 3 to 150 mg of iron, is weighed into a narrow-necked flask (100 ml) and acidified with concen-

trated hydrochloric acid (2 ml), and then, in order to raise the chloride ion concentration, ammonium chloride (about 1 g) is added and heated throughout the procedure to 60-70°C. To obtain a carbon dioxide atmosphere a few pieces of marble and 2 to 3 drops of 0.1 *N* potassium thiocyanate, as indicator, are added, and then the titration with stannous chloride is performed until a straw-yellow colour appears. Subsequently to determine the end-point accurately 1-2 drops of 0.1 *N* disodium phosphate and 5-6 drops of saturated ammonium molybdate are added, which produce a green colour changing to light blue at the completion of the reaction.

The checking of the experimental results was the most difficult task as the exact ferric chloride content of the solution cannot be determined by direct weighing and other most accurate analytical determinations also show an error of 0.2 per cent.

Table I contains the results provided by the different methods of determination.

TABLE I

FERRIC IRON CONCENTRATION YIELDED BY DIFFERENT METHODS

Found Fe mg according to				Mean-values	Mean-value	Difference %
MOHR	ZIMMERMANN	Gravimetry	Stannometry			
54.88						
54.92				54.90		
54.92						
	56.13					
	55.09					
	55.80			55.37	55.28	0.0
	54.75					
	55.09					
		55.56				
		55.58		55.57		
			55.28	55.28		

(The results obtained with stannous chloride are shown in detail in Table II.) The influence of the variation of the acid concentration on the experimental data can be seen in Table II.

It can be seen that the variation of the acid concentration within the given range does not cause a significant change in the results obtained. If the acidification is too strong then the indication of the molybdenum-blue cannot be so well observed. In the case of a greater initial volume the quantity of the added hydrochloric acid should be proportionally increased.

It remains to be established if potassium thiocyanate and molybdenum-blue indicate an identical end-point in both cold and warm media.

References p. 315.

TABLE II

EFFECT OF THE ACIDITY

Conc. HCl ml	0.1 *N* $SnCl_2$ ml	Taken Fe mg	Found Fe mg	Fe mg mean values	% error
0.5	9.93		55.47		
0.5	9.91	55.28	55.36	55.42	+0.25
0.5	9.92		55.44		
1.0	9.88		55.20		
1.0	9.92	55.28	55.44	55.36	+0.14
1.0	9.92		55.44		
1.5	9.93		55.47		
	9.93	55.28	55.47	55.47	+0.34
	9.88		55.20		
	9.83		54.89		
	9.93		55.46		
	9.95		55.45		
2.0	9.89	55.28	55.24	55.28	0.0.
	9.87		55.13		
	9.92		55.44		
	9.92		55.44		
	9.92		55.44		
	9.92		55.44		
3.0	9.92	55.28	55.44	55.44	+0.29

It is known that the rate of the reaction between stannous chloride and ferric chloride is far slower at room temperature than at 60-80°C. It is therefore evident that the end-point of the titration of the cold solution will shift to a certain extent, owing to the fact that the titration can only be carried out slowly, thus causing the unavoidable re-oxidation of ferrous iron resulting in an excess of stannous chloride consumption.

To a solution containing 55.29 mg of iron(III) 2 drops of potassium thiocyanate are added at 22°C. It shows a bright red colour turning into pink on the addition of an amount of stannous chloride equivalent to 55.46 mg iron(III) in the course of 7 minutes in an atmosphere of carbon dioxide, and not even decolorizing completely after 2 hours. A solution (20 ml) containing iron 55.29 mg loses its colour, due to 2 drops of potassium thiocyanate, even also on the addition of stannous chloride equivalent to 57.42 mg iron only after 15 min.

The effect of the temperature and period of heating on the result, furthermore the possibility of some unexpected side-reaction has still to be elucidated. A reaction mixture containing stannic, ferrous and ferric ions in equivalent amounts was kept at different temperatures for 5, 15 and 30 min respectively, and then the titration was completed. The experimental data are the following:

TABLE III

THE EFFECT OF THE TEMPERATURE AND THE TIME OF HEATING

Temp. °C	Time of heating (min)	0.1 N $SnCl_2$ ml	Taken Fe mg	Found Fe mg	mg error	% error
40	5	9.98	55.28	55.76	+0.47	+0.85
	15	10.00		55.86	+0.57	+1.03
	30	10.02		55.97	+0.68	+1.23
60	5	9.98	55.28	55.18	—0.11	—0.20
	15	9.91		55.34	+0.05	+0.09
	30	9.95		55.60	+0.31	+0.56
100	5	9.86	55.28	55.08	—0.21	—0.38
	30	9.91		55.34	+0.05	+0.09

According to these data, 60-100°C is the most suitable temperature for the realization of the reaction. Prolonged heating causes a positive error, owing to the air-oxidation. However, the differences are so insignificant that they cannot be considered as representing unexpected side reactions. The negative errors found are due to the incorrect readings of the burette.

The influence of the applied amounts of indicators had still to be investigated. In this case two factors had to be changed, *e.g.* the concentration of the potassium thiocyanate, and that of molybdate. The variation of the disodium phosphate seemed unnecessary, since the formation of ammonium phosphomolybdate in traces is sufficient, on the other hand, it is evident that a large amount of phosphate reacting with the ferric iron slackens the reaction. Using 2 drops of 0.1 N disodium phosphate and 1 ml of molybdate in every case, and increasing the amount of thiocyanate from 2 to 10 drops, the experimental results are completely identical, however, on increasing the concentration of thiocyanate the estimation of the end-point becomes always more difficult, owing to the slowing down of the change in the colour. This can be explained by a more intensive complex formation in the presence of a greater quantity of thiocyanate, the reduction of which cannot occur instantaneously.

Taking in every case two drops of the thiocyanate and varying the molybdate quantities in the range of 0.5-3 ml it can be seen that this does not either cause any change in the results.

According to the experiments it is striking that a variation of the experimental conditions in fairly wide limits does not cause any deviations, which is a very important factor with respect to the analytical application of the process. It must, however, be emphasized that the experimental errors mentioned above are, really speaking, relative values, since the comparison was carried out with mean values of other analyses to which also more or less experimental errors can adhere.

The accuracy of the method becomes far more marked by direct weighing of iron wire (pro analysi). The only difficulty caused by this procedure is that on dissolving the iron wire in dilute hydrochloric acid (1:1), mainly ferrous chloride forms, which must be oxidized into the ferric state before it can be determined. This was performed by neutralizing the very acid solution with ammonium hydroxide subsequently adding 0.1 *N* potassium permanganate just until it did not decolorise. This point indicated the complete oxidation of the ferrous iron. In order to remove the excess of potassium permanganate, 2 ml of conc. hydrochloric acid were added to the solution. On the inductive effect of the ferric ions, chlorine was liberated, and through it being expelled the excess of the oxidizing agent could be eliminated. The reaction was promoted by heating the solution. The determination of the ferric ions according to the above prescription is illustrated in the following Table:

TABLE IV

DETERMINATION OF IRON WIRE

Taken Fe g	Found Fe g	Diff. g	% error
0.0989	0.09889	—0.00001	—0.01
0.1111	0.1108	—0.0003	—0.27
0.1201	0.1202	+0.0001	+0.08
0.1524	0.1521	—0.0003	—0.19

The excellent agreement of the results points to the fact that the determination of iron by means of the stannometric method can be extended for general use, competing in accuracy with the iodometric method.

In the following part the action of the foreign ions will be still briefly discussed. Among strong oxidizing agents, those decomposing on heating, or the volatile ones, do not interfere with the method, *e.g.* chlorine, bromine, iodine, hydrogen-peroxide and potassium permanganate. Another group of oxidizing agents reacting with stannous chloride interfere directly, *e.g.* dichromate, bromate, iodate, vanadate. Silver precipitates the chloride ions, but it is coagulated on heating and thus does not influence the result. In the presence of chromic ions at higher concentration, owing to their intensive green colour, the end-point cannot be observed. A small amount of cupric ions does not interfere, but if their concentration exceeds that of iron, the end-point becomes uncertain. Pentavalent vanadium must previously be titrated with stannous chloride, using diphenylamine as indicator, after which the determination of ferric iron can be performed. Aluminium, manganese, zinc, lead, wolfram, arsenite, arsenate and antimony in the higher oxidation state are indifferent, which is demonstrated in the Table V.

The titration can be carried out in a solution containing sulphate ions too, however, for the formation of the chloride complex of stannous tin the addition of hydrochloric acid and ammonium chloride is even more indispensable.

TABLE V

EFFECT OF FOREIGN IONS

Foreign ion	Foreign ion mg	Taken Fe mg	Found Fe mg	mg Error	% Error
Cu^{+2}	5	57.64	57.90	+0.26	+0.45
,,	25		57.93	—0.29	—0.50
,,	50		57.90	+0.26	+0.45
W^{+6}	13		57.64	0.0	0.0
,,	31		57.67	+0.03	+0.05
,,	52		57.69	+0.05	+0.08
As^{+3}	4		57.61	—0.03	—0.05
,,	16		57.66	+0.02	+0.03
,,	80		57.69	+0.05	—0.08
As^{+5}	1		57.59	—0.05	—0.08
,,	2		57.69	+0.05	+0.08
,,	10		57.61	—0.03	—0.05
Sb^{+5}	7		57.74	+0.10	+0.17
,,	70		57.67	+0.03	+0.05

On determining a solution of ferrous sulphate containing 20 per cent of sulphuric acid the estimation carried out by gravimetric procedure yielded 2.709 per cent iron and that by the stannometric method: 2.6974 per cent, difference 0.0116 per cent.

As the ions enumerated above do not influence the determination, the method is suitable for the estimation of the iron contained in minerals, ores and humus proved by our analyses of sphalerite, bauxite and humus.

The Determination of the Dichromate Ion

The measuring of the dichromate ion by means of stannous chloride in hydrochloric acid medium, in presence of ammonium molybdate, applying a potentiometric method for the indication of the end-point, has already been described in 1930 by TRZEBIATOWSKY [8]. The parallel determination of iron and chromium was similarly solved potentiometrically [9]. However, a simple, direct determination of dichromate by stannous chloride has as yet not been described, probably owing to the difficulties arising at the estimation of the end-point. YOUNG [10] in the course of his measurement standardized the stannous chloride solution against potassium dichromate, however, adding the stannous chloride in excess to the dichromate and subsequently back-titrating it with iodine.

As the rate of the reaction of dichromate and stannous ions is rapid and quantitative, the titration can be realized by means of a suitable indicator, according to the following equation:

$$(10)\quad K_2Cr_2O_7 + 3\ SnCl_2 + 14\ HCl \rightleftharpoons 2\ KCl + 2\ CrCl_3 + 7\ H_2O + 3\ SnCl_4$$

Expressed in detail:

(11) $2\ Cr^{+3} + 7\ H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{-2} + 14\ H^+ + 6\ e$ . . . . $+1.36$ V

(12) $Sn^{+2} \rightleftharpoons Sn^{+4} + 2\ e$ . . . . $+0.14$ V

$$E = \frac{1.36 + 3 \cdot 0.14}{4} = 0.44 \text{ V}$$

On neglecting the hydrogen ion concentration the potential of the equilibrium-point is E. Consequently methylene-blue would seem to be the most adequate indicator, the results, however, do not support this assumption. On employing methylene-blue our experiments always showed excess consumption of stannous chloride. This is justified because — as was revealed later — stannous chloride reacts quantitatively with methylene-blue so smoothly that this reaction could even be employed for the titrimetric determination of tin.

Then diphenylamine was used as indicator. Acidification with 2 *N* hydrochloric acid resulted in an error of 2-8 per cent.

However, on employing an increased acid concentration and carbon dioxide atmosphere our results improved considerably. For the evaluation of the batch analyses the dichromate was determined iodometrically, serving as a basis for comparison with the stannometric procedure.

The titrations were carried out in a volume of 20 ml at 22°C, in the presence of 8 ml of conc. hydrochloric acid.

To illustrate the accuracy and applicability of our method the data in Table VI. are presented (p. 304).

According to the data in the table the determination of potassium dichromate in amounts exceeding 50 mg show excellent results. Above 150 mg the consumption of stannous chloride is too large. Thus to ensure accurate results it is advisable to take amounts within the range mentioned above.

Procedure. The volume of the dichromate solution to be examined is made up to 20 ml, mixed with 8 ml concentrated hydrochloric acid, and, after the addition of 3 drops of diphenylamine (in conc. sulphuric acid) and a few fragments of marble, titrated until the colour changes completely into green. 1 ml of 0.1 *N* stannous chloride solution is equivalent to 4.9035 mg potassium dichromate.

The Determination of the Vanadate Ion

The quantitative determination of vanadium is performed in most cases by means of ferrous sulphate or potassium permanganate. It can also be measured iodometrically according to the following equation:

(13) $2\ VO_4^{-3} + 2\ I^- + 12\ H^+ \rightleftharpoons 2\ VO^{+2} + 6\ H_2O + I_2$

However, GOPALA RAŌ *et al.*[11] observed a steady overtitration owing to the inductive oxidation of the iodide by the air.

TABLE VI

DETERMINATION OF DICHROMATE

Indicator	0.1 *N* $SnCl_2$ ml	Found $K_2Cr_2O_7$ mg by means of		% error
		$SnCl_2$	$Na_2S_2O_3$	
diphenylamine (3 drops)	20.28	99.13	99.05	+0.08
	20.25	98.99		—0.06
	20.23	98.90		—0.15
	20.19	99.13		—0.08
	20.00	98.32	99.05	—0.73
	20.05	98.59		—0.46
	20.15	99.04		—0.01
	10.06	49.18	49.27	—0.18
	10.06	49.18		—0.18
	10.04	49.32		+0.10
	10.05	49.36		+0.18
	10.04	49.32		+0.10
	10.41	49.94		+1.34
	10.03	49.32		+0.10
	10.03	49.32		+0.10
	10.03	49.32		+0.10
	5.19	25.51	24.76	+3.04
	5.20	25.56		+3.22
	5.18	25.47		+2.87
	5.18	25.47		+2.87

The estimation of vanadium by means of stannous chloride was also attempted. MÜLLER[2] solved the question potentiometrically. KARANTASSIS[12] states in his paper, published in 1947, that the determination of vanadate by means of stannous chloride is not precise enough. He suggests therefore an indirect estimation by means of potassium chlorostannite, the excess of which is back-titrated with iodine. Accepting the reaction mechanism discussed in the section dealing with the analysis of ferric iron, the stannite complex must be considered as reacting agent, therefore it is unjustified to reject the possibility of the direct titration by means of stannous chloride, as our determinations, using the simplest procedure, actually furnished very good results. The analysis cannot be carried out without an indicator owing to the fact that the colour of the vanadyl ion appears only gradually thus rendering the estimation of the end-point impossible. Under these conditions we have two redox-systems:

$$VO_3^- + 4\,H^+ + e \rightleftharpoons VO^{+2} + 2\,H_2O \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 0.92\ V$$

and

$$Sn^{+2} \rightleftharpoons Sn^{+4} + 2\,e \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 0.14\ V$$

resulting in the brutto process:

$$(14)\quad 2\,VO_3^- + Sn^{+2} + 8\,H^+ \rightleftharpoons 2\,VO^{+2} + Sn^{+4} + 4\,H_2O$$

From this the potential of the equivalent-point:

$$E = \frac{2 \cdot 0.92 + 0.14}{3} = 0.66\ \mathrm{V}$$

Considering that the increasing of the hydrogen ion concentration effects some rise of the potential, diphenylamine is suitable as indicator for the titration of the vanadate ion. Nevertheless in the course of our experiments a permanent positive error could still be observed. Such a divergence might also be due to the diphenylamine, however, it was too great to attribute it solely to an indicator error. In the course of our investigations the air-oxidation of stannous chloride — induced by the main reaction — had already been observed. By providing a carbon dioxide atmosphere we succeeded in reducing the previously recorded error also in this case from 4-9 per cent to 0.1-0.2 per cent. The results are summarized in the following Table. We used a starting volume of 20 ml, acidifying it with 10 ml of conc. hydrochloric acid.

TABLE VII

DETERMINATION OF VANADATE

Indicator	0.1 N $SnCl_2$ ml	Taken NH_4VO_3 mg	Found NH_4VO_3 mg	mg error	% error
diphenylamine (3 drops)	18.98	222.67	222.01	—0.66	—0.29
	19.01		222.36	—0.34	—0.15
	19.02		222.48	—0.19	—0.08
	9.51	111.05	111.20	+0.15	+0.13
	9.50		111.16	+0.11	+0.10
	9.50		111.16	+0.11	+0.10

As on applying about 22 mg of vanadate the experimental data are already uncertain it is desirable to carry out the titrations taking quantities ranging between 50-250 mg.

Procedure. The solution to be examined is introduced into a narrow-necked flask, its volume filled up to 20 ml and 10 ml of conc. hydrochloric acid and 3 drops of diphenylamine, furthermore so much calcium carbonate to ensure that throughout the titration a vigorous evolution of carbon dioxide takes place (about 2 g) added. The solution is titrated at room temperature with 0.1 N stannous chloride. The originally violet solution turns at the end-point to light green.

The experiments were performed with ammonium vanadate solution containing 50 ml of conc. hydrochloric acid per litre. 1 ml of 0.1 N stannous chloride is equivalent to 11.699 mg ammonium vanadate.

References p. 315.

The excellent agreement of the found and calculated results point to the fact that the suggested procedure will prove very suitable for practical purposes, the more so since the presence of the ferric ions do not even interfere with the determination if the concentration corresponds to that of vanadate.

The Determination of Iodine

On considering the widespread extension of stannometry the question arose whether iodine could not also be titrated by means of stannous chloride, thus enabling the use of stannometric procedure in the case of very many iodometric tasks. References to this problem can be found in the literature since the middle of the last century, according to which iodine titrations were accomplished with the exclusion of air[13], however, no data are available. The literature on the other hand refers in different places to the measuring of tin by means of iodine solution[14], thus supporting the stoichiometric course of the reaction. MÜLLER AND GÖRNE[15] deal with the titration of iodine in "Potentiometrische Stannometrie" and their potential curves show a very favourable slope. This circumstance rendered the satisfactory realization of the measuring most likely which was also supported by our experiments.

The brutto process can be written in two ways:

(15) $SnCl_2 + 2\ HCl + I_2 \rightleftharpoons SnCl_4 + 2\ HI$

or according to YOUNG:

(16) $2\ SnCl_2 + 4\ I \rightleftharpoons SnCl_4 + SnI_4$

from which it is clear that 1 ml of 0.1 *N* stannous chloride is equivalent to 12.692 mg iodine.

Procedure. A known volume of the iodine solution to be examined is introduced into a narrow-necked flask (100 ml), its volume is filled up to 20 ml, then acidified with 3 ml 2.0 *N* hydrochloric acid and titrated with 0.1 *N* stannous chloride until its colour becomes straw-yellow. Finally the titration is cautiously completed using starch as indicator.

Of course, after a few minutes a rapid return of the blue colour can be observed, however, this must no more be taken into account. The experimental data show that in the course of the procedure the application of carbon dioxide atmosphere is unnecessary, which can be explained by the rapid running down of the reaction. It is essential to continue the titration only till the decolorization first occurs. To evaluate the results, parallel titrations were carried out with stannous chloride and sodium thiosulphate, and the data (in the case of thiosulphate only the mean value) summarized in the following Table:

TABLE VIII

DETERMINATION OF IODINE

0.1 *N* $SnCl_2$ ml	I_2 mg by means of $Na_2S_2O_3$	I_2 mg by means of $SnCl_2$	Difference mg	Difference %
19.03		241.500	—0.100	—0.04
19.03	241.600	241.500	—0.100	—0.04
19.03		241.500	—0.100	—0.04
9.19		116.670	—0.230	—0.19
9.19	116.900	116.670	—0.230	—0.19
9.17		116.450	—0.450	—0.38
5.06		64.220	+0.262	+0.41
5.06	63.958	64.220	+0.262	+0.41
5.06		64.220	+0.262	+0.41
0.92		11.667	—0.023	—0.19
0.92	11.690	11.667	—0.023	—0.19
0.92		11.667	—0.023	—0.19

The accurate results obtained with the method justify its application, thus stannometry can also be extended to the solution of titrimetric tasks involving measuring of iodine.

The Determination of the Iodate Ion

For the quantitative determination of iodate several methods are known, however, practically nearly always the iodometric method is applied. RIEGLER[15] already established in his paper, published in 1896, that the direct determination of iodate by means of thiosulphate is unsatisfactory owing to the occurrences of side-reactions. Other investigators attempted to eliminate this disadvantage by backtitration, however, a far more accurate method for the determination of iodate is the addition of an excess of potassium iodide in acid medium, and subsequent titrating of the liberated iodine with sodium thiosulphate. ROSE AND FINKENER[16] dealt with this method too, but the conditions of the reaction were most thoroughly investigated by FESSEL[17].

He established that the best experimental results can be achieved on adding 10 ml of 0.1 *N* potassium iodide to 2 ml of 0.1 *N* potassium iodate and 12 ml of 0.1 *N* hydrochloric acid. On increasing the acid concentration the consumption of sodium thiosulphate is less than the calculated. In the presence of a greater quantity of iodate the equivalent-point is exactly at the right place, however, in the presence of a relatively small amount of iodate the decolorization appears only later. In the presence of a smaller quantity of iodide than mentioned above, less iodine will be liberated; however, iodide in excess does not influence the end-point. The error owing to the solution being too diluted can be eliminated by allowing it to stand for some time. **Fessel** also considered the influence of the temperature on the reaction. As can be seen the conditions have a significant effect on the results, apart from the fact that the determination consumes very much potassium iodide.

On the other hand, the direct determination of iodate by means of stannous chloride is far more advantageous. Our stock solution can be applied for the instantaneous titration of iodate in the case of a corresponding acidification without using potassium iodide and the interfering effects are also excluded. The reaction can be expressed by the following equations:

(17) $KIO_3 + 3\ SnCl_2 + 6\ HCl \rightleftharpoons 3\ SnCl_4 + 3\ H_2O + KI$

(18) $KIO_3 + 5\ KI + 6\ HCl \rightleftharpoons 6\ KCl + 3\ H_2O + 3\ I_2$

(19) $SnCl_2 + I_2 + 2\ HCl \rightleftharpoons SnCl_4 + 2\ HI.$

Hence, in the first step a part of the iodate is reduced to iodide reacting — until the stoichiometric ratio of iodate-iodide of equation (18) is reached — with the excess of iodate according to the following equation:

(20) $KIO_3 + 2\ KI + 6\ HCl \rightleftharpoons 3\ ICl + 3\ KCl + 3\ H_2O.$

However, on the increase of the iodide concentration in the solution its colour becomes always more intensive. This already indicates the approaching of the end-point. There after the colour disappears and the end-point can be made more defined by using starch as indicator. Among potentiometric titrations similar procedures can be found, which may also be carried out without potassium iodide[18]. They are, however, only suitable for the determination of tin by means of iodate and not reversely.

TABLE IX

DETERMINATION OF IODATE

0.1 *N* $SnCl_2$ ml	KIO_3 mg by means of $Na_2S_2O_3$	KIO_3 mg by means $SnCl_2$	Difference	
			mg	%
19.98	71.175	71.265	+0.090	+0.12
19.94		71.125	—0.050	—0.07
19.94		71.125	—0.050	—0.07
9.92	35.525	35.382	—0.143	—0.40
9.94		35.454	—0.071	—0.20
9.94		35.454	—0.071	—0.20
9.94		35.454	—0.071	—0.20
9.95		35.490	—0.035	—0.10
9.95		35.490	—0.035	—0.10
4.92	17.799	17.550	—0.249	—1.40
4.92		17.550	—0.249	—1.40
4.92		17.550	—0.249	—1.40

Reference: p. 315.

Procedure. The iodate (20 ml) to be examined, is introduced into a flask and after the addition of 2 ml of conc. hydrochloric acid it is instantaneously titrated with 0.1 *N* stannous chloride. On attaining the straw-yellow colour starch indicator is added and the titration cautiously completed. 0.1 *N* stannous chloride (1 ml) is equivalent to 3.5669 mg of potassium iodate and 12.692 mg of iodine, respectively. Some results of the stannometric determination of iodate can be seen in Table IX.

The table shows that the method can be applied for the accurate determination of potassium iodate exceeding 30 mg. In quantities above 100 mg the consumption of stannous chloride is too great. Owing to the rapidity of the procedure the application of carbon dioxide atmosphere is superfluous.

The Determination of the Bromate Ion

Potassium bromate can be precisely determined iodometrically, however, the measuring can also be carried out accurately by means of stannous chloride without adding potassium iodide. The determination of stannous ions with potassium bromate has already been accomplished with very good results since a long time [19]. On using this method the strongly acid solution of stannous chloride was titrated with 0.1 *N* potassium bromate, to a permanent yellow coloration, *i.e.* till the bromine appeared. According to BOLLER [20] the observation of the endpoint is uncertain, he therefore suggested the addition of potassium bromate in excess to the stannous salt and its titration iodometrically.

Another way for the determination of stannous ions is the titration in presence of potassium bromide, in acid medium, using rubrophene as indicator till the decolorization of the latter. SZEBELLÉDY [21] dealt in detail with the application of rubrophene as indicator in bromatometry, investigating the influence of the acid, bromide and indicator concentrations on the results.

There are different possibilities for the stannometric determination of bromate ions.

1. Excess of potassium bromide is added to the acid solution of bromate and the liberated bromine is instantaneously titrated. The disadvantage of this method is the formation of a high bromine concentration in the initial stage causing, owing to its great tension a negative error and furthermore, the results depending on the duration of titration to be inconsistent.

2. The bromate is titrated with stannous chloride exactly in the same manner as the iodate after simple acidification, when the following reactions will take place:

$$(21)\quad KBrO_3 + 3\ SnCl_2 + 6\ HCl \rightleftharpoons 3\ SnCl_4 + 3\ H_2O + KBr$$

$$(22)\quad KBrO_3 + 5\ KBr + 6\ HCl \rightleftharpoons 6\ KCl + 3\ H_2O + 3\ Br_2$$

$$(23)\quad SnCl_2 + Br_2 + 2\ HCl \rightleftharpoons SnCl_4 + 2\ HBr$$

The bromine is thus produced by the reaction itself, the end-point being indicated by the decolorization of the solution.

3. The third possibility is the changing of point 2. by the addition of a small amount of potassium iodide to the mixture and completing the titration by using starch as indicator. In this case the bromine according to equation (22) liberates iodine from the potassium iodide which is measured by stannous chloride. The experimental results indicated that the first solution must be rejected. The second realization, on using an initial volume of 20 ml and acidification with 2 ml of concentrated hydrochloric acid, furnished the results listed in Table X.

TABLE X

DIRECT DETERMINATION OF BROMATE

0.1 *N* $SnCl_2$ ml	Taken $KBrO_3$ mg	Found $KBrO_3$ mg	Difference mg	Difference %	Difference means
42.95	120.00	119.55	−0.450	−0.37	−0.34
43.18		120.20	−0.320	−0.31	
20.09	55.757	55.924	+0.167	+0.30	+0.16
20.01		55.700	−0.057	−0.10	
20.09		55.924	+0.167	+0.30	
10.03	27.810	27.920	+0.110	+0.39	+0.29
10.01		27.864	+0.054	+0.19	
10.03		27.920	+0.110	+0.30	
10.03		27.920	+0.110	+0.30	
10.03		27.920	+0.110	+0.30	
10.03		27.920	+0.110	+0.30	
5.03	13.890	14.001	+0.111	+0.79	+1.05
5.03		14.001	+0.111	+0.79	
5.07		14.113	+0.223	+1.59	
5.07		14.113	+0.223	+1.59	
5.03		14.001	+0.111	+0.79	
5.03		14.001	+0.111	+0.79	

The table shows that the amounts of potassium bromate in the range of 20-100 mg can be determined satisfactorily. The third possibility is, according to our experiments, just as efficient as the second. It is carried out by adding 2 ml of conc. hydrochloric acid and approximately 0.2 g of potassium iodide to the solution to be examined (20 ml). Then it is titrated with stannous chloride till it shows yellow colour and the determination is completed by using starch as indicator. The experimental results are illustrated in Table XI.

The results are not so consistent as in the case of the second method. It is not advisable to determine smaller quantities than 20 mg owing to the error in reading the burette. The most favourable procedure is to use about 50 mg of the substance to be examined in which case a stannous chloride consumption of approximately 20 ml can be expected.

References p. 315.

TABLE XI

INDIRECT DETERMINATION OF BROMATE

0.1 *N* $SnCl_2$ ml	Taken $KBrO_3$ mg	Found $KBrO_3$ mg	Difference		
			mg	%	means
20.05		55.820	+0.066	+0.11	
20.14	55.754	56.076	+0.322	+0.55	+0.26
20.05		55.820	+0.066	+0.11	
9.99		27.807	+0.000	0.00	
10.02	27.807	27.910	+0.103	+0.37	—0.04
9.94		27.668	—0.139	—0.50	
4.98		13.880	—0.037	—0.26	
4.99	13.917	13.892	—0.025	—0.18	—0.23
4.98		13.880	—0.037	—0.26	

On summarizing the facts described above it can be established that the measuring of bromate ions by means of stannous chloride has proved to be a simple and accurate procedure.

The Determination of Ferricyanide Ions

The permanganometric and iodometric determination of potassium ferricyanides is mostly used. We also extended the application of stannous chloride for the estimation of this substance. The reaction can be written as follows:

$$(24)\quad 2\ H_3[Fe(CN)_6] + SnCl_2 + 2\ HCl \rightleftharpoons 2\ H_4[Fe(CN)_6] + SnCl_4.$$

The titration is carried out in a medium acidified with conc. hydrochloric acid and in a carbon dioxide atmosphere. In the course of the reaction the originally yellow solution changes slowly into green turning at the end-point into blue, thus an indicator is not needed. 15-20 minutes after the completion of the determination the solution forms a light-blue gelatinous mass. The problem to be solved concerning the indication is the origin of the blue colorization. Initially the yellow colour predominates, ultimately the blue one does. The gradual change in colour is due to the formation of a colour mixture (yellow + blue = green.) With respect to the blue colour the following previous observations must be taken into account.

Stannous chloride and potassium ferricyanide interact in acid medium rapidly and quantitatively. Müller and Görne[2] have also made use of this in the course of their potentiometric titrations. According to Wallace[22] a white, acid-fast, gelatinous precipitate forms in an approximately 10 per cent acid medium consisting of stannic ferrocyanide which can be stained by Prussian blue. To bring about the formation of Prussian blue a dissociation — if only to a small extent — of ferricyanide must take place. The ferric ions liberated in this manner react with the ferrocyanide produced in the course of the reaction. **Kolthoff**[23] and **Jimori**[24] state that this dissociation — if also not directly — actually occurs. Other workers believe that this process does not take place, proving their statement by the fact of having obtained a negative reaction with thiocyanate for ferric ions.

Our experiments have justified the former statements, however, the existence of Prussian blue seems doubtful. According to the oxidation potentials in the first place the dissociated minimal ferric ion is reduced in the course of the reaction and the ferricyanide only subsequently.

$Fe^{+3} + e = Fe^{+2}$ . . . . 0.77 V

$[Fe(CN)_6]^{-3} + e = [Fe(CN)_6]^{-4}$ . . . . 0.36 V

At the end-point most probably potassium ferrous ferrocyanide is formed, however, considering the minimal concentration of ferrous iron it is only manifested by a pale colorization.

TABLE XII

DETERMINATION OF FERRICYANIDE IN THE PRESENCE OF AIR

0.1 *N* $SnCl_2$ml	Taken $K_3[Fe(CN)_6]$ mg	Found $K_3[Fe(CN)_6]$	Difference	
			mg	%
10.05	328.91	330.90	+1.99	+0.61
10.12		333.20	+4.29	+1.30
10.21		336.10	+7.19	+2.18

Procedure. 20 ml of the solution to be examined are introduced into a narrow-necked flask. So much hydrochloric acid is added that it should be about 7 per cent with respect to the acid at the end-point (4 ml conc. hydrochloric acid per 10 ml of solution to be titrated). Hereafter on introducing a few pieces of marble it is titrated at room temperature by means of 0.1 *N* stannous chloride. On attaining a green colour the stannous chloride should be added dropwise until a clear blue can be observed. 1 ml of 0.1 *N* stannous chloride is equivalent to 32.9236 mg of potassium ferricyanide.

Table XII shows the experimental data, the errors of which are due to the air oxidation.

On working according to the procedure described above the results shown in Table XIII were obtained.

In order to obtain accurate results at least 250 mg of ferricyanide are required otherwise the percentage error is too high due to the reading of the burette.

The effect of some of the foreign ions is summarized in Table XIV.

TABLE XIII

DETERMINATION OF FERRICYANIDE IN AN ATMOSPHERE OF CARBON DIOXIDE

0.1 N $SnCl_2$ ml	Taken $K_3[Fe(CN)_6]$ mg	Found $K_3[Fe(CN)_6]$ mg	Difference mg	Difference means	Difference %
19.93	659.46	656.16	—3.30	—1.80	—0.27
20.05		660.11	+0.65		
19.98		657.82	—1.64		
19.98		657.82	—1.64		
10.02	328.91	329.90	+0.99	+0.88	+0.26
10.02		329.90	+0.99		
10.01		329.57	+0.66		
4.93	164.94	162.31	—2.63	—1.37	—0.83
4.98		163.96	—0.98		
4.99		164.29	—0.65		
4.97		163.63	—1.31		
4.97		163.63	—1.31		

TABLE XIV

EFFECT OF FOREIGN IONS

Foreign compound	g	Taken $K_3[Fe(CN)_6]$ mg	Found $K_3[Fe(CN)_6]$ mg	Difference mg	Difference %	Observation
$HgCl_2$	0.06	328.91	329.56	+0.65	+0.19	
,,	1.41		—	—	—	precipitate
$Bi(NO_3)_3$	0.14		329.94	+0.33	+0.10	
,,	0.20		329.56	+0.65	+0.19	
$CdSO_4.8H_2O$	0.06		329.24	+0.33	+0.10	
,,	0.18		—	—	—	precipitate
$Al_2(SO_4)_3$	0.05		329.90	+0.99	+0.30	
,,	0.20		327.26	—0.65	—0.50	
,,	0.03		327.39	—1.52	—0.46	
,,	0.30		328.90	+0.99	+0.30	
$CaAc_2$	0.04		328.58	—0.33	—0.10	
,,	0.17		328.91	0.00	0.00	
$MgSO_4.7H_2O$	0.05		328.91	0.00	0.00	
,,	0.21		329.56	+0.65	+0.19	
As_2O_3	0.01		329.90	+0.99	+0.30	
,,	0.04		329.90	+0.99	+0.30	
As_2O_5	0.01		330.91	+2.00	+0.61	
,,	0.04		329.90	+0.99	+0.30	
$ZnSO_4$	0.03		329.90	+0.99	+0.30	
,,	0.30		329.56	+0.65	+0.19	
Na_2HPO_4	0.03		328.58	—0.33	—0.10	
,,	0.14		328.25	—0.66	—0.20	
CH_3COONa	0.05		328.58	—0.33	—0.10	
,,	0.30		328.25	—0.66	—0.20	
KF	0.05		328.91	0.00	0.00	
,,	0.30		328.91	0.00	0.00	
,,	0.50		332.53	+3.42	+1.04	

Foreign compound		Taken $K_3[Fe(CN)_6]$ mg	Found $K_3[Fe(CN)_6]$ mg	Difference		Observation
	g			%	%	
KBr	0.50	328.91	328.91	0.00	0.00	
,,	1.00		329.56	+0.65	+0.19	
KSCN	0.04		329.90	+0.99	+0.30	
,,	0.14		330.55	+1.64	+0.50	
$KClO_3$	0.02		327.26	—1.65	—0.50	
,,	0.10		328.26	—0.65	—0.19	
$Na_2B_4O_7$	0.02		328.58	—0.33	—0.10	
,,	0.20		328.58	—0.33	—0.10	
$Na_2C_2O_4$	0.03		328.91	0.00	0.00	
,,	0.20		328.58	—0.33	—0.10	
NH_4ClO_4	0.04		328.58	—0.33	—0.10	
,,	0.40		328.50	—0.41	—0.12	

In the presence of the ions enumerated the titration can be accomplished with small errors.

In the presence of potassium iodide starch must be employed as indicator.

The presence of potassium iodate, potassium permanganate, molybdate, nitrite, wolframate, sulphite and conc. sulphuric acid furnish erroneous results. A greater amount of chromic ions interfere with the estimation of the end-point owing to their intensive colour.

SUMMARY

A generally applicable reductive method was elaborated by means of which numerous substances can be determined having oxidation potentials exceeding 0.3 V. The 0.1 *N* stannous chloride standard solution can be stored for some months, with a very slight decrease in titre, by using an automatic equipment for the supplying with carbon dioxide of the storage flask and burette. The procedure has so far been employed for the determination of ferric-, ferrous-, dichromate-, vanadate-, bromate-, iodate- and ferricyanide ions, furthermore of iodine. The advantage of the method is — in addition to the simplicity of the realization — that in the given ranges the experimental error never exceeds 0.5%, remaining usually under this limit.

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent une méthode générale d'oxydo-réduction, pouvant s'appliquer à de nombreuses substances dont le potentiel d'oxydation dépasse 0.3 V. Grâce à l'utilisation d'un appareil automatique spécial, la solution de chlorure d'étain (II) peut être conservée, dans une atmosphère d'anhydride carbonique, pendant des mois, le titre de la solution ne diminue que très légèrement. Ce procédé a été appliqué au dosage du fer, des chromates, des vanadates, des bromates, de l'iode, des iodates et des ferricyanures. Cette méthode est très simple et l'erreur ne dépasse pas 0.5%.

References p. 315.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine allgemein anwendbare Methode wurde ausgearbeitet, nach welcher zahlreiche Substanzen mit höherem Redox-Normal-Potential als +0.3 V quantitativ bestimmbar sind. Als Messflüssigkeit wird zehntelnormale Stannochlorid-Lösung verwendet, die in einem Vorratsgefäss, das mit automatisch wirkendem Kohlensäuereentwickler versehen ist, ohne bedeutsame Titeränderung monatelang haltbar ist. Das Verfahren wurde bisher für die Bestimmung von Eisen, Chromat, Vanadat, Bromat, Jod, Jodat und Ferricyanid ausgearbeitet. Neben der einfachen Ausführung des Verfahrens ist es sein besonderer Vorteil, dass der Titrierfehler innerhalb der angegebenen Grenzen den Wert 0.5% nie überschreitet.

REFERENCES

[1] L. Erdey and E. Bodor, *Magyar Kémiai Folyóirat*, 56 (1950) 277.
[2] E. Müller and J. Görne, *Z. anal. Chem.*, 73 (1928) 385.
[3] Z. Szabó and E. Sugár, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 361.
[4] A. Noyes, *Z. phys. Chem.*, 16 (1895) 576.
[5] J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, (1944) 309.
[6] Gorin, *J. Am. Chem. Soc.*, (1936) 1787.
[7] Z. Szabó and E. Sugár, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 361.
[8] W. Trzebiatowski, *Z. anal. Chem.*, 82 (1930) 45.
[9] E. Müller and G. Haase, *Z. anal. Chem.*, 91 (1933) 241.
[10] S. W. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, (1897) 809.
[11] G. Gopala Raō, *Proc. Natl Inst. Sci. India.*, 11 333-5.
[12] T. Karantassis, *Compt. rend.*, 224 (1947) 15 64-6.
[13] L. v. Babo and G. Meissner, *J. prakt. Chem.*, 78 (1858) 121.
[14] Lensen, Mohr, *Z. prakt. Chem.*, 78 (1859) 193.
Topf, *Z. anal. Chem.*. 26 (1887) 285.
Ch. Benas, *Z. bl.* (1884) 957.
Borgmann, *Nederl. Tijdschr. Pharm.*, 8 (1896) 140.
Jileks and Kolthoff, *Z. anal. Chem.*, 60 (1921) 452.
S. W. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, (1897) 809.
[15] E. Riegler, *Z. anal. Chem.*, 35 (1896) 308.
[16] H. Rose and R. Finkener, *Handbuch anal. Chem.*, 6 (1867) II. 637.
[17] Fessel, *Z. anorg. Chem.*, 23 (1900) 67.
[18] C. Dragulescu, *Bull. sect. sci. acad. Roumaine*, 20.N:1-3, 1938 1-16.
[19] Zschoke and Treadwell, *Lehrbuch anal. Chem.*, II. 586.
[20] Boller, Dissert., Zürich (1915).
[21] Szebellédy: *Z. anal. Chem.*, 114 (1938) 197.
[22] W. Wallace, *Quart. J. Chem. Soc.*, 7 (1855) 77.
[23] I. M. Kolthoff, *Pharm. Weekbl.*, 56 (1919) 1622.
[24] Jimori, *Z. anorg. Chem.*, 167 (1927) 168.

Received July 19th, 1951

THE ALKALIMETRIC DETERMINATION OF ALUMINIUM

by

MICHAEL BECK AND ZOLTÁN G. SZABÓ

University of Szeged, Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, Szeged (Hungary)

Numerous methods have been elaborated for the acidimetric and alkalimetric determination of aluminium. The basic principle of one group of these procedures is the estimation of the initial- and end-point of precipitation of the $Al(OH)_3$. Acid solutions are titrated with sodium hydroxide[1], and basic ones with hydrochloric acid[2]. In both cases the difference of the titrations is proportional to the amount of the Al^{+3}. These procedures are subject to significant errors, and numerous cations interfere with the determinations.

The analytical application of the reaction proceeding between the Al^{+3} and the fluoride ion represented a significant advance in this field[3-6]. These processes are based on the precipitation of the amphoteric Al^{+3}, with fluoride ion in a neutral complex form:

$$(1)\ AlCl_3 + 6\ NaF = Na_3[AlF_6] + 3\ NaCl$$

Thus on carrying out the titration in the presence of the fluoride ion only the "free", and in its absence, the total sum of both the "free" and "bound" acid is determined. In both titrations the difference in the consumption of the standard NaOH solution in ml is proportional to the quantity of Al^{+3}. TANANAEV AND LEVINA[7] employ reaction (1) for the direct — fluorometric — determination of Al^{+3}. The difference of the stability of the $[FeF_6]^{-3}$ and $[AlF_6]^{-3}$ complex ions can be used as indicator: the NaF standard solution does not decolorize $Fe(SCN)_3$ shaken in *iso*butyl alcohol, as long as Al^{+3} is present.

On the basis of reaction (2) it was attempted to utilize the difference prevailing between the stability of the $[FeF_6]^{-3}$ and $[AlF_6]^{-3}$ ions for the determination of Al^{+3}.

$$(2)\ [FeF_6]^{-3} + Al^{+3} = [AlF_6]^{-3} + Fe^{+3}$$

Hence according to the equation stated above the determination of Al is due to that of Fe^{+3}. The preliminary experiments did not provide the desired result.

The spontaneous decomposition of the Fe^{+3} complex effected by the hydrogen ion could not be separated from reaction (2). However, as the principle mentioned above suggests a satisfactory solution for a parallel determination of Fe^{+3} and Al^{+3} the experiments will be continued.

Recent procedures expressed in the following equations have been applied to the alkalimetric determination of Al^{+3}:

$$(3)\ AlCl_3 + 3\ NaOH = Al(OH)_3 + 3\ NaCl$$

$$(4)\ Al(OH)_3 + 6\ NaF = Na_3[AlF_6] + 3\ NaOH$$

The establishments of the different workers concerning the conditions of the determination are not infrequently completely contradictive. According to KÜHN[8] Ba^{+2} interferes already in traces, where as VIEBÖCK AND BRECHER[9] believe that phenolphthalein used as indicator in the case of reaction (3) indicates about 10 per cent before the actual end-point is reached. They eliminate this disturbing influence by the addition of $BaCl_2$. SNYDER[10] making use of the experiences of the authors mentioned above and developing the procedure applies $Ba(OH)_2$ for the precipitation of $Al(OH)_3$. He established that SO_4^{-2} and SiO_3^{-2} have an interfering effect. This action of sulphate is due to the formation of $BaSO_4$ precipitate exerting a very strong adsorptive effect. The silicates react similarly to $Al(OH)_3$ with the fluoride ion. HALE[11] modifies SNYDER's procedure inasmuch as he employs LiOH for the precipitation of $Al(OH)_3$ to eliminate the disturbance of sulphate. For keeping the aluminum hydroxide in solution all workers use Seignette salt.

The determinations of Al^{+3} carried out according to SNYDER furnish bad and unreproducible values, the explanation of which can be sought for, in addition to the circumstances already mentioned, in the buffering effect of the Seignette salt.

We have given a rather detailed description of the procedures relating to the determination of Al^{+3} reported in the literature to be able to point out the interfering features of the so-far advocated procedures. Thus the errors are in the first place due to the possibility of the formation of basic salts on titrating from the acid side towards the alkaline one, *e.g.*:

$$(5)\ AlCl_3 + 2\ NaOH = Al(OH)_2Cl + 2\ NaCl$$

This disturbs both the procedures based on the observation of precipitation at the initial- and end-points, as well as those utilizing the formation of a fluoride complex. In the latter case alkali fluoride naturally liberates less hydroxide from the basic salts, thus being the source of great negative errors:

$$(6)\ Al(OH)_2Cl + 6\ NaF = Na_3[AlF_6] + 2\ NaOH + NaCl$$

The determination should therefore be carried out by the liberation of a base equivalent to Al^{+3} to prevent the formation of basic Al^{+3} salts to which the negative errors are due, furthermore by avoiding the application of organic salts for the keeping of the $Al(OH)_3$ in solution because of their interfering buffering effect. These conditions can be satisfied on accomplishing the determination as follows[12]:

Al^{+3} is treated with an excess of NaOH and equal aliquots of the aluminate solution obtained in this manner are titrated with 0.1 *N* HCl in the presence and in absence of alkali fluoride, using in both cases an indicator the exponent of which corresponds to the pH value of the quantitative precipitatition of $Al(OH)_3$. The difference of the consumed ml of 0.1 *N* HCl of the two titrations is equivalent to the amount of Al^{+3}, 1 ml of 0.1 *N* HCl measures 0.899 mg of Al^{+3}. These conditions can be expressed by the following equations:

$$(7)\quad Na_3AlO_3 + 3\ HCl = Al(OH)_3 + 3\ NaCl$$

$$(8)\quad Na_3AlO_3 + 6\ NaF + 3\ H_2O = Na_3[AlF_6] + 6\ NaOH$$

Thus instead of Al^{+3} and $Al(OH)_3$ respectively, AlO_3^{-3} undergoes the reaction with fluoride. In this case the formation of basic salts also cannot be completely excluded; however, in this respect the conditions are far more favourable too. On elaborating the method the first task was the choice of an indicator. Theoretically the isoelectric point of $Al(OH)_3$ can be chosen as the equivalence point for the titration. According to our experiments the value of pH 11, reported in the literature[13], has not proved to be suitable and the procedures described above also all apply an indicator having a lower exponent. Undoubtedly this value is very high and on the basis of the titration curves following the precipitation of the $Al(OH)_3$, as well as its dissolution into aluminate, the isoelectric point should be in a pH range between 7 and 8. Consequently neutral red had proved to be the best indicator showing a change of colour in a pH range between 6.8-8.0.

A very significant factor was to assess the quantity of fluoride required and to reduce it to the minimum. On the one hand, an application of larger quantities of fluoride renders the indication less sharp, and on the other hand, according to the data reported in the literature[14] and also to our own experiments, most of the metal hydroxides $Fe(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ etc. also react to a small extent with the fluoride ion if it is present in high concentration. The experiments purposing the establishment of the fluoride requirement are demonstrated in Table I.

TABLE I

FLUORIDE REQUIREMENT

X-times of the stoichiometric F^-	Al mg		%
	Taken	Found	
1	4.571	4.402	96.26
1.2	4.571	4.576	100.01
2	4.571	4.585	100.30
5	4.571	4.582	100.24

References p. 321.

According to the above data the amount of fluoride calculated according to equation (8) is almost sufficient for the reaction to take place quantitatively. This is only apparently contradicted by the fact of reaction (8) leading to equilibrium, since in the course of the titration, owing to the diminution of the pH, the equilibrium is shifted to the right. If the excess of fluoride is less than the fivefold the titration slackens owing to the slow shifting of the equilibrium. Hereafter a fivefold excess of fluoride was applied in the experiments, in which case the interfering effects mentioned above could as yet not be observed.

SOLUTIONS

0.1 *N* HCl. The solution is standardized against aluminium *e.g.* it is advisable to prepare a standard Al^{+3} solution by dissolving *pro analysi* metal aluminium in hydrochloric acid. In cases when reliable aluminium is not available the aluminium content of the solution should be checked by the oxyquinoline method. To prepare 1 litre of a standard Al^{+3} solution 0.899 g of metallic aluminium is weighed out.

About 0.2 *N* carbonate free NaOH (kept in a vessel coated with paraffin).

Solution of neutral KF (7 per cent) or of neutral NaF (4 per cent) (also kept in a vessel coated with paraffin).

Procedure

In a 100 ml calibrated flask coated with paraffin, 20-100 mg of Al^{+3} are introduced and an amount of 0.2 *N* carbonate-free NaOH added sufficient to redissolve the $Al(OH)_3$ formed in the initial stage. (Should there be any metal hydroxides present which do not dissolve in the excess alkali, so much NaOH is added that the solution should be about 0.1 *N* with respect to the free alkali). The solution is

TABLE II

DETERMINATION OF Al

Al mg taken	0.1 *N* HCl ml		Al mg found	Difference	
	I	II		mg	%
4.571	6.04	11.21	4.592	+0.021	+0.46
4.571	6.05	11.20	4.580	+0.009	+0.20
4.571	6.07	21.20	4.563	—0.008	—0.18
9.142	12.09	22.39	9.163	+0.021	+0.23
9.142	12.07	22.38	9.164	+0.022	+0.24
9.142	12.11	22.36	9.120	—0.022	—0.24
18.284	24.18	44.79	18.332	+0.048	+0.26
18.284	24.17	44.77	18.326	+0.042	+0.23
18.284	24.20	44.79	18.324	+0.040	+0.22

filled up to 100 ml and aliquots of 20 ml titrated. At the first measurement — using neutral red as indicator — the titration is continued till the change of colour. At the second titration the sample is first mixed with 20 ml of KF and then titrated — also in the presence of neutral red indicator — to the same colour as the first sample. The difference of the two titrations is proportional to the amount of Al^{+3}. 1 ml 0.1 *N* HCl is equivalent to 0.899 mg Al^{+3}.

The results of the aluminium determinations carried out according to this procedure are summarized in Table II.

The data show that the procedure can be performed with the customary errors of the acidimetric-alkalimetric methods.

The effect of foreign ions was also investigated. The results of these experiments are demonstrated in Table III.

TABLE III

EFFECT OF FOREIGN IONS

Foreign Ion mg	Al mg		Difference	
	Taken	Found	mg	%
Fe^{+3} 5	4.571	4.582	+0.011	+0.24
0.5	4.571	4.560	—0.011	—0.24
0.05	4.571	4.579	+0.008	+0.17
Zn^{+2} 5	4.571	4.583	+0.012	+0.26
0.5	4.571	4.580	+0.009	+0.20
0.05	4.571	4.581	+0.010	+0.22
Mg^{+2} 5	4.571	4.582	+0.011	+0.24
0.5	4.571	4.579	+0.008	+0.17
0.05	4.571	4.559	—0.012	—0.26
Cr^{+3} 5	4.571	4.558	—0.013	—0.28
0.5	4.571	4.560	—0.011	—0.24
0.05	4.571	4.581	+0.010	+0.22
Ba^{+2} 5	4.571	4.582	+0.011	+0.24
0.5	4.571	4.559	—0.012	—0.26
0.05	4.571	4.583	+0.012	+0.26
SO_4^{-2} 5	4.571	4.581	+0.010	+0.22
0.5	4.571	4.560	—0.009	—0.20
0.05	4.571	4.582	+0.011	+0.24
NO_3^- 5	4.571	4.580	+0.009	+0.20
0.5	4.571	4.581	+0.010	+0.22
0.05	4.571	4.559	—0.012	—0.24
CO_3^{-2} 5	4.571	4.352	—0.219	—4.79
0.5	4.571	4.482	—0.069	—1.51
0.05	4.571	4.547	—0.024	—0.52

It can be seen from the table that the ions most frequently associated with aluminium do not interfere appreciably with the procedure. Silicate disturbs to a great extent, necessitating the titration to be carried out in beakers lined with paraffin, and the storing of the reagents in similarly handled vessels.

References p. 321.

SUMMARY

On determining Al^{+3} the titration is carried out from the alkaline side and two measurements are performed. An aliquot of the aluminate stock solution is titrated with 0.1 *N* HCl until complete precipitation of $Al(OH)_3$, indicated by the colour change of the neutral red. Another aliquot of the stock solution is mixed with alkali fluoride and titrated to the same pH. The difference of the two titrations multiplied with 0.899 gives the amount of Al^{+3} in mg.

RÉSUMÉ

Il est possible de doser l'aluminium, en solution alcaline, en effectuant deux mesures. Une partie aliquote de la solution d'aluminate est titrée par HCl 0.1 *N* jusqu'à précipitation totale de l'hydroxyde $Al(OH)_3$, au virage du rouge neutre. Une autre partie aliquote est traitée par un fluorure alcalin et titrée au même pH. La différence obtenue par ces deux titrations, multipliée par 0.899 donne la teneur en aluminium en mg.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der alkalimetrischen Bestimmung des Aluminiums titriert man von der alkalischen Seite her und zwei Messungen werden ausgeführt. Ein Teil der Stammlösung wird mit zehntelnormaler Salzsäure bis zur völligen Ausscheidung des Aluminiumhydroxyds titriert, wobei der Endpunkt durch den Farbenumschlag von Neutralrot angezeigt wird. Ein anderer Teil der Stammlösung wird mit Alkalifluorid versetzt und auf dasselbe pH, wie vorher, titriert. Die Differenz beider Titrationen multipliziert mit 0.899 gibt die Menge des Aluminiums in mg an.

REFERENCES

[1] GATENBY, *Chem. News*, 55 (1887) 287.
[2] BAYER, *Z. anal. Chem.*, 24 (1885) 542.
[3] TH. J. J. CRAIG, *Chem. Zentr.*, 82, I (1911) 1443.
[4] W. W. SCOTT, *Chem. Zentr.* 87, I (1916) 488.
[5] A. H. BUSHEY, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 169.
[6] O. GLEMSER AND L. THELEN, *Z. angew. Chem.*, 62 (1950) 269.
[7] L. V. TANANAEV AND M. I. LEVINA, *Zavodskaya Lab.*, 11 (1945) 804.
[8] I. KÜHN, Dissertation, Budapest (1928).
[9] F. VIEBÖCK AND C. BRECHER, *C.A.*, 26 (1932) 3474.
[10] L. J. SNYDER, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945) 37.
[11] N. M. HALE, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 568.
[12] M. BECK, *Magyar Kémiai Folyóirat*, 56 (1950) 367.
[13] RIESENFELD, *Lehrb. der anorg. Chem.*, Zürich (1950) 473.
[14] C. A. JACOBSON, *Encyclopedia of Chemical Reactions III*, (1949) 1648.

Received July 19th, 1951

TRIVALENT MANGANESE AS AN OXIDIMETRIC REAGENT

by

R. BELCHER AND T. S. WEST

Department of Chemistry, The University, Birmingham (England)

Manganic sulphate was first suggested as an oxidimetric reagent by UBBELOHDE[1]. It has some advantages over potassium permanganate, for ferrous salts may be determined in the presence of chlorides, oxalates may be titrated at much lower temperatures and nitrites, hydrogen peroxide and divalent vanadium are much more smoothly oxidised. UBBELOHDE considered that this greater efficiency was due to the fact that only a simple valency change occurred.

$$Fe^{+2} + Mn^{+3} \rightarrow Fe^{+3} + Mn^{+2}.$$

The solution has a deep red tint and may be used as its own indicator. Unfortunately the reagent is not stable and deteriorates rapidly. Furthermore, when prepared by UBBELOHDE's method, (oxidation of manganous sulphate with permanganate at a high acid concentration) large quantities of manganese dioxide precipitate. After removal of this manganese dioxide by filtration, the resulting solution is too weak to be used for most purposes. In any case it is only possible to prepare 80 ml batches by this method, because of the difficulty of keeping the solution sufficiently cool during the various additions of concentrated sulphuric acid. Dropwise addition of reagents from burettes, allowing a long time interval between each addition, and replacement of the 36*N* sulphuric acid specified by UBBELOHDE by 18*N* sulphuric acid to reduce the heating effects, had no significant effect on inhibiting the precipitation of manganese dioxide.

In an attempt to prepare a more stable form of trivalent manganese, BELCHER AND TOWNSEND[2] examined the double sulphates of trivalent manganese with aluminium, chromium and potassium, for it is well-known that a double sulphate containing a reactive ion is often more stable than the single sulphate. The double sulphate with rubidium is generally regarded as the most stable salt containing trivalent manganese, but its properties were not investigated, as its cost would prohibit its use as an analytical reagent.

The double salts of trivalent manganese with aluminium and chromium were prepared by ETARD's[3] method; the former being light-blue and the latter dark green in colour. Potassium manganic sulphate was prepared by the method of MEYER AND BEST[4]. It was obtained as a brown amorphous powder.

The aluminium and chromium salts were insoluble in water and various concentrations of sulphuric acid, but on heating in acid solution they apparently decomposed to give violet-red solutions. After standing for a short time manganese dioxide was precipitated. Potassium manganic sulphate dissolved readily in $3N$ and higher concentrations of sulphuric acid, but soon deposited manganese dioxide; the precipitation occurred less readily as the acid concentration increased. Phosphoric acid was found to enhance the stability, and when 1 ml was added for each 100 ml of $6N$ or $9N$ sulphuric acid, manganese dioxide precipitation was delayed for one or two days. After this period the manganese dioxide continued to precipitate and the strength of the solution fell accordingly. For example, a solution originally $0.0914N$ fell to $0.0889N$ on the twelfth day after preparation, and to $0.0748N$ on the fifty-eighth day. Various attempts were made to improve the stability. The amount of phosphoric acid was increased, and perchloric and hydrofluoric acids were tried in its place. None of these measures effected any improvement; perchloric acid was ineffective in promoting stability, whilst hydrofluoric acid behaved similarly to phosphoric acid.

The salt was never sufficiently pure to be used as a primary standard. When the theoretical amount necessary to give a $0.1N$ solution was weighed out, the initial strength of the solution was generally about $0.095N$. The impurity was probably sulphuric acid (in which medium the salt was prepared), for it is difficult to wash out the last traces.

The new reagent was used for the titration of ferrous salts (in the presence of chlorides), oxalates, nitrites and hydrogen peroxide. In every case the reaction proceeded more smoothly than that with permanganate. Titrations of ferrous salts containing amounts of hydrochloric acid up to $2N$ in strength gave end-points corresponding to theoretical, although when the hydrochloric acid exceeded $0.5N$ it was necessary to add a drop or two of phosphoric acid to decolorise the ferric chloride formed as otherwise the end point was masked. With permanganate under the same conditions the titration figures obtained were 11 per cent above theoretical in $2N$ hydrochloric acid. Although potassium manganic sulphate stabilised by phosphoric acid was an improvement on manganic sulphate, it was not found possible to improve its stability; and since the preparation of the salt is a long and tedious process, further work on the reagent was abandoned.

The stabilisation of trivalent manganese by formation of a complex

Previous attempts to produce a stable reagent containing trivalent manganese having failed, attention was turned to the possibility of forming stable complex compounds. The most promising appeared to be that formed with the pyrophosphate ion. KOLTHOFF AND WATTERS[5] have shown that divalent manganese can be oxidised to the trivalent state in pyrophosphate solution, and the solution is stable over long periods. However, the concentrations they used were much lower than would be practicable for an oxidimetric reagent, for their purpose was to determine manganese polarographically by reduction of trivalent manganese at the dropping electrode. KOLTHOFF AND WATTERS consider that a tri-dihydrogen pyrophosphatomanganiate is formed, having the formula $[Mn(H_2P_2O_7)_3]^{-3}$.

In the earlier parts of this work, manganic solutions were prepared by oxidation. Two methods were used, oxidation by potassium permanganate and by lead dioxide. The latter oxidant was found to be more convenient and was used for all further preparations.

The effect of varying the pyrophosphate concentration was studied, but it was found that below a concentration of $0.4M$, the oxidation of the manganese was incomplete, and the solution lacked stability. Solutions having different pH values were prepared and the greatest stability was found to be within the pH range 4-6. Below pH 4 the solutions were unstable, whilst at values greater than pH 6 the colour of the reagent became brownish and it deposited large quantities of potassium sulphate during the course of titration and also during storage. The reagent containing pyrophosphate did not possess as great a tinctorial power as the reagents described previously, and it was necessary to use an indicator. The titre of the reagent against standard ferrous sulphate remained unchanged for six weeks, and there was no apparent photo-decomposition.

This method of preparation by oxidation of a manganous salt was considered troublesome however, and attention was turned to the possibility of using a stable manganic salt which could be easily prepared. The only suitable salt fulfilling these requirements appeared to be manganic phosphate. This salt is insoluble in strong acids, it is scarcely attacked by strong alkali, and also it is insoluble in water. It can, however, be brought into solution by adding a strong solution of pyrophosphate, and bringing to the boil for a few seconds. Varying quantities of acid may then be added to bring the reagent to the desired pH value, and the precipitate of potassium sulphate filtered off after cooling, followed by dilution to the required value.

Fluoride and orthophosphate ions were also tried as complexing reagents but were found to be inferior to pyrophosphate. Ethylenediamine tetra-acetic acid was also considered, but was not tried since the work of other investigators[6] indicates that it does not form a sufficiently stable complex.

TITRATIONS USING MANGANIC PYROPHOSPHATE

Titration of ferrous iron

Solutions of ferrous iron were titrated satisfactorily with the reagent prepared from manganic phosphate, using barium diphenylamine sulphonate as indicator.

The reaction was found to be stoichiometric using 0.05N and 0.1N solutions. Results are recorded in Tables I and II.

TABLE I

TITRATION OF 0.1 N FERROUS SULPHATE

ml of 0.1 N Fe^{+2} soln.	ml of 0.1 N Mn^{+3} soln.
30.00	30.00
25.00	25.00
20.00	20.00
15.00	15.00
10.00	10.02
5.00	5.00

TABLE II

TITRATION OF 0.05 N FERROUS SULPHATE

ml of 0.05 N Fe^{+2} soln.	ml of 0.05 N Mn^{+3} soln.
30.00	30.00
25.00	25.00
20.00	20.00
15.00	15.00
10.00	10.00
5.00	5.00

In the presence of hydrochloric acid the accuracy was unaffected. Even at a concentration of 5N hydrochloric acid no difference in titre could be observed. The results, compared with titres using potassium permanganate are given in Table III.

TABLE III

TITRATION OF 0.1 N FERROUS SULPHATE IN HYDROCHLORIC ACID

HCl concentration	ml of 0.1 N Fe^{+2} soln.	ml of 0.1 N Mn^{+3}	ml of 0.1 N MnO_4^-
0.0N	15.00	15.00	15.00
0.2N	15.00	15.00	15.30
0.5N	15.00	15.00	15.60
0.75N	15.00	15.00	15.65
0.9N	15.00	15.00	15.70
1.2N	15.00	15.02	15.72
1.5N	15.00	15.00	15.80
2N	15.00	15.00	—
3N	15.00	15.00	—
5N	15.00	15.00	—

Titration of vanadium

In the presence of phosphoric acid, solutions of vanadium, reduced to the tetravalent state by sulphur dioxide, could not be titrated directly with manganic pyrophosphate. By adding a measured excess of ferrous sulphate to the vanadate solution acidified with phosphoric acid, the vanadium could be determined by back titrating the excess of ferrous iron. Results are recorded in Table IV.

TABLE IV

TITRATION OF VANADATE

ml of 0.1 *N* vanadate	ml of 0.1 *N* Mn^{+3}
30.00	30.00
25.00	25.02
20.00	20.00
15.00	15.00
10.00	9.98
5.00	5.00

Titration of nitrite

Solutions of nitrite were satisfactorily titrated with manganic pyrophosphate, but as in permanganate titrations of nitrite, it was found preferable to reverse the procedure and titrate measured amounts of the reagent with the nitrite solution. The reaction proceeded equally as well in cold as in hot solution. Results are recorded in Table V.

TABLE V

TITRATION OF NITRITE

ml of 0.1 *N* nitrite	ml of 0.1 *N* Mn^{+3}
30.00	30.02
25.00	25.00
20.00	20.00
15.00	15.00
10.00	10.00
5.00	5.00

Titration of oxalate

The initial reaction between manganic pyrophosphate and an acid solution of oxalate at an elevated temperature was rapid, but near the equivalence point the reaction slowed down considerably. The reagent was insufficiently coloured to act as its own indicator, and the indicators examined were irreversibly attacked by the reagent at the temperature employed. Although titrations were effected without indicators, the procedure was not considered to be satisfactory.

Titration of peroxide

The initial reaction between manganic pyrophosphate and an acidified solution of hydrogen peroxide was rapid, but near the equivalence point the rate of reaction fell off considerably. Acidification with phosphoric acid markedly slowed down the reaction and, as this suggested that the phosphate ion was interfering, an excess of ferric iron was added to the peroxide solution before titration, to complex the pyrophosphate content of the reagent. This had a favourable effect on the reaction, and it was found that the end point could easily be located using the ferrous *ortho*phenanthroline complex as indicator. The end-points obtained by this method did not correspond to the equivalence points however*, and it was concluded that the reagent was not suitable for the determination of peroxide.

Titration of arsenite

Solutions of arsenite could not be titrated directly with manganic pyrophosphate, but the reaction could be carried out iodometrically by allowing a solution of the manganic pyrophosphate to liberate iodine from potassium iodide, and titrating the liberated iodine directly with the arsenite in a bicarbonate buffered medium. The direct titration was effected in the presence of osmic acid as a catalyst. The catalysed reaction took place smoothly, and the end-point was sharp. Results are recorded in Table VI. In subsequent work, pure arsenious oxide was used to standardise manganic pyrophosphate solutions.

TABLE VI

TITRATION OF ARSENITE

ml of 0.1 *N* arsenite	ml of 0.1 *N* Mn^{+3}
30.00	30.00
25.00	25.00
20.00	20.00
15.00	14.98
10.00	10.00
5.00	5.00

Redox potential of reagent

The above experiments indicated that although manganic pyrophosphate solution is more stable than manganic sulphate, it is a much weaker oxidant. The result of stabilising the manganic ion against decomposition has been to stabilise it to some extent against reduction. The decrease in oxidative power was confirmed by determining the redox potentials of manganic pyrophosphate and sulphate reagents. The corresponding potentials were found to be 1.22 and *ca.* 1.4 volt at 25° C. The latter figure can only be regarded as approximate due to the instability of the reagent, but these values confirm that the oxidative power of the manganic ion has been reduced by formation of a complex.

---

* The redox potential of the indicator is too high. Indicators having suitable potentials are destroyed.

References p. 332.

In conclusion, although this investigation has revealed that it is possible to stabilise the manganic ion by forming a complex in order to use it as an oxidimetric reagent, it is doubtful whether the reagent will have any practical application, as its stability is inferior to that of potassium dichromate or ceric sulphate, which can also be used for the determination of ferrous iron in the presence of hydrochloric acid.

EXPERIMENTAL

PREPARATION OF MANGANIC PYROPHOSPHATE

30 g of syrupy phosphoric acid and 10 g of concentrated nitric acid were added to a solution of 34.2 g of manganous chloride in 50 ml of water. When this solution was concentrated nearly to dryness a finely divided grey powder was obtained. This was filtered off after cooling and adding 50 ml of water. It was thoroughly washed with water and finally with acetone and ether, dried at 110° C, and stored in a reagent bottle.

The reagent was prepared from manganic pyrophosphate as follows: —

Approximately 9 g of manganic phosphate were weighed out and dissolved in 200 ml of $2M$ pyrophosphate. The solution was bought to the boil slowly with constant stirring, and boiled for half a minute. During this time the colour of the solution turned to a deep reddish brown. The necessary amount of 50 per cent. sulphuric acid was added (approx. 40 ml) to bring the pH to 4 and the solution cooled thoroughly under the tap. It was allowed to stand for a few minutes to ensure precipitation of potassium sulphate, filtered and diluted to 1 litre. The normality of the reagent prepared thus was approximately $0.05N$.

Titration of ferrous iron

Solutions required

$0.1M$ ferrous ammonium sulphate in $0.1N$ sulphuric acid
$0.1M$ manganic pyrophosphate reagent
50 per cent. phosphoric acid (v/v)
0.2 per cent. aqueous barium diphenylamine sulphonate.

Procedure

Measured amounts of ferrous ammonium sulphate were treated with 15-20 ml of 50 per cent. phosphoric acid, and a few drops of barium diphenylamine sulphonate indicator added. The solution was diluted to 100 ml and titrated directly with manganic pyrophosphate from a burette, till the appearance of the violet oxidation colour indicated the end-point.

The manganic pyrophosphate solution was standardised against pure arsenious oxide as described below, and the ferrous ammonium sulphate standardised against potassium dichromate.

Titrations in the presence of hydrochloric acid were carried out as above, except that the necessary amount of concentrated hydrochloric acid was added before diluting the solution to 100 ml. The corresponding permanganate titrations were carried out with potassium permanganate standardised against pure arsenious oxide, other experimental conditions being identical.

Titration of vanadate

Solutions required

Approx. 0.1N ferrous ammonium sulphate in 0.1N sulphuric acid
0.1N sodium metavanadate
0.1N manganic pyrophosphate
50 per cent. phosphoric acid
0.2 per cent. aqueous barium diphenylamine sulphonate.

Procedure

Measured amounts of sodium metavanadate were treated with 15/20 ml of 50 per cent. phosphoric acid, and a measured excess of ferrous ammonium sulphate added. A few drops of indicator were added and the solution diluted to 100 ml and back titrated with manganic pyrophosphate. The titre of the ferrous solution was evaluated against the manganic pyrophosphate as described previously, the difference in titre being equivalent to the amount of vanadium.

The metavanadate solution was standardised by reducing with sulphur dioxide and titrating with standard permanganate.

Titration of nitrite

Solutions required

0.1N sodium nitrite
0.1N manganic pyrophosphate
50 per cent. phosphoric acid.

Procedure

Measured amounts of standard manganic pyrophosphate were placed in a conical flask and acidified with 50 per cent. phosphoric acid. The nitrite solution was added from a burette whilst shaking the flask thoroughly and the rate of addition was reduced in the neighborhood of the end-point. When the titration was carried out carefully the end-point was quite sharp.

The nitrite solution was standardised against standard permanganate.

Titration of oxalate

Solutions required

2*N* sulphuric acid
0.1*N* manganic pyrophosphate
A.R. sodium oxalate.

Procedure

Varying amounts of sodium oxalate were weighed out accurately and dissolved in approximately 200 ml of 2*N* sulphuric acid in a conical beaker. The solution was warmed to 50° C and titrated with standard manganic pyrophosphate. Indicators such as barium diphenylamine sulphonate were irreversibly destroyed.

Titration of peroxide

Solutions required

0.1*N* hydrogen peroxide
0.1*N* manganic pyrophosphate
5*N* sulphuric acid
ferrous *ortho*phenanthroline indicator
A.R. ferric ammonium sulphate.

Procedure

Varying amounts of peroxide were delivered into a conical flask, the solution diluted to 100 ml with 5*N* sulphuric acid, and an excess of solid ferric ammonium sulphate was added. 3-4 drops of ferrous *ortho*phenanthroline indicator were added, and the solution titrated with manganic pyrophosphate. The end-point had to be approached carefully, but was sharp to within one drop of reagent.

The peroxide solution was standardised against potassium permanganate.

Titration of arsenite

Solutions required

0.1*N* arsenious oxide
0.1*N* manganic pyrophosphate
1.0 per cent. osmic acid catalyst
50 per cent. phosphoric acid
0.2 per cent. aqueous barium diphenylamine sulphonate indicator.

Procedure

Varying amounts of arsenious oxide were delivered into a conical flask; 3 drops of 1 per cent. osmic acid were added and 20-30 ml of 50 per cent. phosphoric acid. The volume was made up to 100 ml with distilled water and 4-5 drops of indicator added, followed by direct titration with manganic pyrophosphate. The end-point was sharp to within one drop of reagent.

Determination of redox potential

a. *Manganic pyrophosphate*
Solutions required

0.1*N* ferrous sulphate
0.1*N* manganic pyrophosphate
50 per cent. phosphoric acid.

Procedure

25 ml portions of manganic pyrophosphate solution, acidified with phosphoric acid, were accurately titrated with ferrous ammonium sulphate using barium diphenylamine sulphonate as indicator. After having established the titre, a measured amount of manganic pyrophosphate was placed in a beaker together with half the equivalent amount of ferrous sulphate plus a few ml of phosphoric acid*. The redox potential of the solution was then measured against a saturated calomel electrode using a bright platinum indicator electrode on a Marconi mains pH meter.

The value of the saturated calomel electrode was checked against a normal hydrogen electrode immediately before use. All solutions used were maintained at 25° in an accurately-set thermostat tank.

b. *Manganic sulphate*
Solutions required

0.05*N* manganic sulphate
0.05*N* ferrous sulphate
50 per cent. phosphoric acid.

Procedure

Manganic sulphate solution was prepared according to the method of UBBELOHDE[1]. The solution was filtered and used immediately. The standard titre against ferrous sulphate and the oxidation potential were measured as described previously. Owing to the instability of the reagent, the value for E_0 thus obtained can only be regarded as approximate.

ACKNOWLEDGEMENT

One of us (T.S.W.) is indebted to Monsanto Chemicals, Ltd., for a grant enabling this investigation to be carried out.

---

* Sufficient to bring the acidity to 1 *N*.

SUMMARY

A study of the use of trivalent manganese as an oxidimetric reagent has been made. The manganic ion was stabilised with pyrophosphate. The stability of this reagent over a period of six weeks was established. The reagent may be used in conjunction with barium diphenylamine sulphonate for the titration of ferrous iron even in the presence of 5*N* hydrochloric acid. It may also be used for the titration of vanadium, nitrite, oxalate, peroxide and arsenite, but the procedures for oxalate and peroxide are unsatisfactory. The redox potential of the reagent was 1.22 volt at 25° C, which was lower than that found for manganic sulphate (*ca.* 1.4 volt).

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié les possibilités d'utilisation du manganèse trivalent comme réactif d'oxydo-réduction. Le cation Mn^{+3} est stabilisé par l'anion pyrophosphorique. La stabilité de ce réactif a été contrôlée durant six semaines. Ce réactif peut être utilisé (en présence de diphénylaminesulfonate de baryum) pour la titration du fer(II), même dans l'acide chlorhydrique 5 *N*. Il peut aussi être utilisé pour le dosage du vanadium, des nitrites, des oxalates, des peroxydes et des arsénites. Pour les oxalates et les peroxydes, la méthode n'est pas satisfaisante. Le potentiel rédox du réactif est 1.22 volt à 25° C, il est plus bas que celui du sulfate manganique (env. 1.4 volt).

ZUSAMMENFASSUNG

Die Anwendung von dreiwertigem Mangan als oxydimetrisches Reagens wurde untersucht. Das Mangani-Ion wurde mit Pyrophosphat stabilisiert. Die Stabilität dieses Reagens wurde während sechs Wochen kontrolliert. Dieses Reagens kann in Gegenwart von diphenylsulfosaurem Barium zur Titration von Ferro-Ionen sogar in Gegenwart von 5 *N* Salzsäure verwendet werden. Es kann auch zur volumetrischen Bestimmung von Vanadium, Nitrit, Oxalat, Peroxyd und Arsenit verwendet werden; für die Oxalate und Peroxyde ist die Methode jedoch nicht befriedigend. Das Redox-Potential des Reagens beträgt 1.22 Volt bei 25° C, was niedriger ist als das Potential von Manganisulfat (*ca.* 1.4 Volt).

REFERENCES

[1] A. R. J. P. Ubbelohde, *J. Chem. Soc.*, (1935) 1605.

[2] R. Belcher and J. Townend, unpublished work.

[3] A. Etard, *Compt. rend.*, 86 (1878) 1400.

[4] R. J. Meyer and H. Best, *Z. anorg. Chem.*, 22 (1899) 22.

[5] I. M. Kolthoff and J. L. Watters, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15 (1943) 8.

[6] R. Pribl, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 14 (1949) 323.

Received November 30th, 1951

SUR LES INDICATEURS D'ABSORPTION. IV

par

G. MANNELLI ET M. L. ROSSI

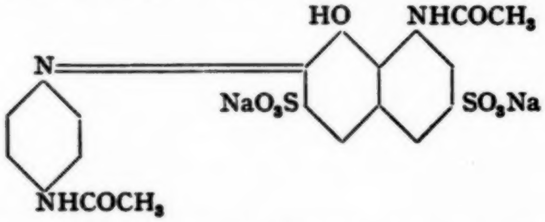
Università degli studi di Firenze, Istituto di chimica analitica, Firenze (Italia)

Au cours d'une série de recherches sur les indicateurs d'absorption, nous avons proposé quelques substances pratiquement utilisables en argentométrie[1].

Nous décrirons, à présent, les résultats obtenus avec une autre substance colorante, le Rouge acide 6B, qui peut être employé pour la détermination des ions Cl^-, Br^-, et I^-, ainsi que pour un mélange de Cl^- et I^- à la place du Rouge Bordeaux[2].

Notre choix s'est fixé sur cet indicateur parce qu'il se prête fort bien à la détermination de l'ion I^-, dans les solutions très diluées.

Le Rouge acide 6B correspond à la formule:



et donne en solution aqueuse un liquide coloré en rouge violacé.

Pour cet indicateur, aussi, nous avons déterminé l'équivalence entre l'absorption et le virage, comme nous l'avons indiqué dans une précédente communication; nous mesurons à l'aide d'un comparateur à cellule photo-électrique le pour cent de la lumière transmise par rapport à la quantité de matière colorante absorbée (pour un excès d'ions halogènohydriques ou pour un excès d'ions Ag^+).

En présence des ions Cl^- la solution est rouge violacé, cyclamen au virage; en présence des ions Br^- la couleur vire du rouge violacé au gris azuré et en présence des ions I^- les variations de la coloration sont les mêmes que pour les ions Br^-.

Lorsqu'il s'agit d'effectuer un titrage des ions Cl^- et I^- mélangés, les deux virages correspondants sont: le premier de rouge violacé à cyclamen, et le second de cyclamen à gris verdâtre.

Bibliographie p. 336.

Alors que les solutions des ions I^- sont de l'ordre de $N/400$ ou plus étendues, il est important, lorsque le liquide prend un aspect laiteux d'ajouter très lentement la solution de nitrate d'argent. Pour les solutions $N/500$ ou plus étendues, la couleur au point équivalent est cyclamen au lieu de gris verdâtre.

On utilise 0.25 ml d'indicateur à 0.1% pour les concentrations en ions halogènohydriques de $1 \cdot 10^{-2}M$, tandis que pour les solutions plus étendues ($1 \cdot 10^{-5}M$) on emploie, proportionnellement, des quantités plus faibles d'indicateur, jusqu'à 0.02 ml. En présence, simultanément des ions Cl^- et I^-, il faut ajouter encore quelques gouttes d'indicateur, après le premier virage.

Dans les tableaux suivants sont donnés les résultats obtenus avec cet indicateur.

TABLEAU I

KCl EN GRAMMES

Théorique	Trouvé	Différence
$3.80 \cdot 10^{-2}$	$3.80 \cdot 10^{-2}$	0.00
$7.60 \cdot 10^{-2}$	$7.60 \cdot 10^{-2}$	0.00
$1.14 \cdot 10^{-1}$	$1.148 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-4}$
$1.12 \cdot 10^{-1}$	$1.525 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$
$1.900 \cdot 10^{-1}$	$1.901 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4}$

TABLEAU II

KBr EN GRAMMES

Théorique	Trouvé	Différence
$5.95 \cdot 10^{-2}$	$5.95 \cdot 10^{-2}$	0.00
$1.190 \cdot 10^{-1}$	$1.189 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4}$
$1.785 \cdot 10^{-1}$	$1.785 \cdot 10^{-1}$	0.00
$2.380 \cdot 10^{-1}$	$2.380 \cdot 10^{-1}$	0.00
$2.975 \cdot 10^{-1}$	$2.981 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-4}$

TABLEAU III

KI EN GRAMMES

Théorique	Trouvé	Différence
$8.23 \cdot 10^{-2}$	$8.30 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-4}$
$1.647 \cdot 10^{-1}$	$1.660 \cdot 10^{-1}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
$2.470 \cdot 10^{-1}$	$2.477 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-4}$
$3.294 \cdot 10^{-1}$	$3.304 \cdot 10^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$
$4.117 \cdot 10^{-1}$	$4.134 \cdot 10^{-1}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$

Bibliographie p. 336.

TABLEAU IV

KCl+KI EN GRAMMES

KI		Différence	KCl		Différence
Théorique	Trouvé		Théorique	Trouvé	
$8.23 \cdot 10^{-2}$	$8.21 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1.14 \cdot 10^{-1}$	$1.141 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4}$
$1.647 \cdot 10^{-1}$	$1.66 \cdot 10^{-1}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.140 \cdot 10^{-1}$	$1.141 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4}$
$2.470 \cdot 10^{-1}$	$2.474 \cdot 10^{-1}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$1.140 \cdot 10^{-1}$	$1.143 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-4}$
$2.470 \cdot 10^{-1}$	$2.482 \cdot 10^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$7.600 \cdot 10^{-2}$	$7.640 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4}$
$2.470 \cdot 10^{-1}$	$2.482 \cdot 10^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$3.800 \cdot 10^{-2}$	$3.830 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$

TABLEAU V

KI EN GRAMMES

Normalité	Théorique	Trouvé	Différence
N/10	$1.693 \cdot 10^{-1}$	$1.693 \cdot 10^{-1}$	0.00
N/20	,, ,,	,, ,,	0.00
N/50	,, ,,	,, ,,	0.00
N/100	,, ,,	,, ,,	0.00
N/200	,, ,,	,, ,,	0.00
N/300	,, ,,	,, ,,	0.00
N/400	,, ,,	,, ,,	0.00
N/500	,, ,,	$1.701 \cdot 10^{-1}$	$8.0 \cdot 10^{-4}$
N/500	$1.684 \cdot 10^{-2}$	$1.690 \cdot 10^{-2}$	$6.0 \cdot 10^{-5}$
N/750	,, ,,	$1.688 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
N/1000	,, ,,	$1.685 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
N/1000	,, ,,	$1.687 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$
N/1250	,, ,,	$1.684 \cdot 10^{-2}$	0.00
N/1250	,, ,,	$1.685 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
N/1500	,, ,,	$1.687 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$
N/1500	,, ,,	$1.690 \cdot 10^{-2}$	$6.0 \cdot 10^{-5}$
N/1500	,, ,,	$1.688 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
N/1750	,, ,,	$1.688 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
N/2000	,, ,,	$1.690 \cdot 10^{-2}$	$6.0 \cdot 10^{-5}$
N/2500	,, ,,	$1.688 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
N/1000	$8.420 \cdot 10^{-3}$	$8.434 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
N/2000	,, ,,	$8.434 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
N/1000	$5.052 \cdot 10^{-3}$	$5.080 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$
N/2000	,, ,,	$5.064 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$
N/1000	$1.684 \cdot 10^{-3}$	$1.693 \cdot 10^{-3}$	$9.0 \cdot 10^{-6}$
N/2000	,, ,,	$1.677 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-6}$
N/1000	$8.420 \cdot 10^{-4}$	$8.301 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$
N/2000	,, ,,	$8.467 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-6}$

RÉSUMÉ

Le Rouge acide 6B, nouvel indicateur d'absorption, est proposé pour les titrations argentométriques des ions halogènohydriques.

Cet indicateur est particulièrement intéressant pour les solutions très diluées des ions I^-.

Bibliographie p. 336.

SUMMARY

A new adsorption indicator, Red acid 6B, has been described for argentometric titrations of the halide ions.

The great usefulness of the indicator lies in its being applicable for the very diluted solutions of the ions I^-.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein neuer Adsorptionsindicator, Rotsäure 6B, wurde für argentometrische Titrierungen beschrieben.

Die grosse Nützlichkeit des Indicators liegt darin dass er auch für sehr verdünnte I^- Lösungen benützt werden kann.

BIBLIOGRAPHIE

[1] *Ann. Chim.*, 40 (1950) 163, 166, 175.
[2] *Ann. Chim.*, 40 (1950) 175.

Reçu le 27 juin 1951

THE GRAVIMETRIC DETERMINATION OF COPPER AS CUPROUS THIOCYANATE

by

R. BELCHER AND T. S. WEST

Department of Chemistry, The University, Birmingham (England)

In a previous communication to this journal[1] we have shown that the reaction

$$Fe^{+2} + Cu^{+2} + 7\ CNS^{-} \rightleftharpoons [Fe(CNS)_6]^{-3} + CuCNS$$

goes completely from left to right when sufficient thiocyanate is present to satisfy the needs of the equation. The present paper describes our attempts to apply the reaction to the gravimetric determination of copper as cuprous thiocyanate, by using a ferrous salt in place of the sulphur dioxide normally employed to reduce the copper to the cuprous state.

The method for the determination of copper as cuprous thiocyanate was first developed by RIVOT[2]. It was later examined by KOLTHOFF AND MEENE[3] who indicated its limitations. They found that the excess of thiocyanate should not exceed 0.05 *M* otherwise the solubility of the precipitate increased owing to complex formation. The maximum acidity was 0.5 *N* in hydrochloric and sulphuric acids; nitric acid was undesirable because of its oxidising action. The method gave very satisfactory results when operated under the optimum conditions, and was completed by drying the precipitate at 105-120°C and weighing. The only common metals which interfered were lead, mercury and silver.

In our preliminary tests, precipitation was effected in nearly neutral solution, but the cuprous thiocyanate formed under these conditions was very finely divided and tended to pass through the filter. When the acidity was raised, a more granular precipitate was obtained, particularly when precipitation was effected at the boiling point of the solution. When the precipitate was filtered immediately, low results were obtained. The same effect was noted when sulphur dioxide was used for the reduction. A standing time of 6 hours was found necessary for complete precipitation, although, if extreme accuracy were not essential, 3 hours standing time would be sufficient.

The precipitate became more granular with increasing acidity, but the solubility increased concomitantly. The maximum permissible acidity was found to be 0.5 *N* as established by earlier workers using sulphur dioxide as reductant. Similarly, low results were obtained when the thiocyanate was present in appreciable excess. It was found that the maximum permissible excess of thiocyanate should not be more than 0.07 *M*, which is slightly higher than that found by KOLTHOFF AND MEENE.

As will be seen from the equation, although copper only requires one equivalent of thiocyanate, the reaction only goes to completion when a further six equivalents, required by the ferric iron, are present. This was confirmed experimentally, low results being obtained when less than seven equivalents of thiocyanate were present.

In all these experiments parallel determinations using the sulphur dioxide reduction method were carried out, but neither method had any advantage over the other as regards efficiency of precipitation.

Some of the results are summarised in Table I.

TABLE I

THE DETERMINATION OF COPPER AS CUPROUS THIOCYANATE

Copper solution containing the equivalent of 243.3 mg CuCNS

Conditions	Recovery (mg) Reduction with ferrous iron	Reduction with sulphur dioxide
Standard (mean of 24 detns.) Mean deviation	243.3 ± 0.08	243.3 ± 0.08
Standard Method but with Immediate Filtration (mean of 8 detns.)	240.0	239.8
Standard Method but with Filtration after 3 h. Standing (mean of 8 detns.)	243.1	243.0
Standard Method but with Acid concentration 0.8 *N* (mean of 8 detns.)	241.0	241.0
Standard Method but with 0.2*N* thiocyanate excess* (mean of 8 detns.)	240.7	240.6

* An excess of 0.2*N* thiocyanate over and above the seven equivalents necessary for the reduction process.

EXPERIMENTAL

Solutions Required 0.1*M* Copper sulphate
0.1*M* Ferrous ammonium sulphate in 0.1*N* sulphuric acid
10 per cent Ammonium thiocyanate

Method

Transfer a measured amount of the solution of copper to a 300 ml beaker, and add sufficient ferrous ammonium sulphate solution to provide approximately a two-fold excess. Dilute to 150 ml with water, and add 0.5 ml of concentrated sulphuric acid. Heat to boiling and add dropwise from a burette a slight excess of a 10 per cent solution of ammonium thiocyanate, whilst stirring the contents of the beaker. Cover the beaker with a clock glass and boil for another 30 seconds. Allow to stand for 6 hours.

Decant the liquid through a no. 4 sintered glass crucible and wash the precipitate 10-15 times with a 0.01 per cent. solution of ammonium thiocyanate containing 5 ml of the ferrous ammonium sulphate solution per litre. Finally wash with 20 per cent alcohol to remove excess thiocyanate, and then once with acetone and ether. Dry at 110° C for 20 minutes, cool and weigh.

When the approximate amount of copper present is not known, add sufficient ammonium thiocyanate to make the solution a deep red colour and then about 5-8 ml in excess.

One of us (T.S.W.) is indebted to Monsanto Chemicals Limited, for a grant in aid of the investigation described in this paper.

SUMMARY

Copper can be determined gravimetrically as cuprous thiocyanate employing ferrous ammonium sulphate to reduce the copper to the cuprous state. The effects of varying the standing time, thiocyanate concentration and acidity have been studied and optimum conditions established.

When the amount of copper is unknown, the indicator properties of the ferrithiocyanate complex provide a useful means of estimating the correct amount of thiocyanate to add.

RÉSUMÉ

Le cuivre peut être dosé gravimétriquement sous forme de thiocyanate de cuivre (I) en utilisant $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ comme réducteur. Des essais, en fonction du temps, de la concentration en thiocyanate et de l'acidité, ont été effectués, en vue de déterminer les conditions de dosage les meilleures.

Lorsque la teneur en cuivre est inconnue, le complexe ferrithiocyanique sert d'indicateur, lors de l'addition du thioycanate.

ZUSAMMENFASSUNG

Kupfer kann gravimetrisch als Cuprothiocyanat unter Verwendung von $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ als Reduktionsmittel bestimmt werden. Der Einfluss der Zeit, der Thiocyanat-Konzentration und des Säuregrades wurden untersucht und die günstigsten Bedingungen ermittelt.

Ist die Kupfermenge unbekannt, so dient der Ferricyanatkomplex bei der Zugabe des Thiocyanates als Indikator.

REFERENCES

[1] R. Belcher and T. S. West, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 364.
[2] M. L. Rivot, *Compt. rend.*, 38 (1854) 868.
[3] I. M. Kolthoff and G. M. P. Meene, *Z. anal. Chem.*, 72 (1927) 337.

Received October 26th, 1951

SÉPARATION QUANTITATIVE DE TRACES DE LITHIUM CONTENUES DANS LE CALCIUM

par

H. HERING

Commissariat à l'Énergie Atomique, Paris (France)

ESSAIS DE SÉPARATIONS CLASSIQUES

La présence de très faibles quantités de Li^+ dans des sels de Ca^{+2} même très purs, est un fait presque constant, facile à mettre en évidence grâce à la considérable sensibilité de la détection spectrographique de Li^+ à 6707 A*, **.

On est ainsi amené à soupçonner une syncristallisation *** de très petites quantités de Li^+ dans les sels de Ca^{+2}, malgré les différences importantes des rayons des ions anhydres pour lesquels GOLDSCHMIDT[1] indique:

$$Li^+ \ 0.78 \text{ A}; \quad Ca^{+2} \ 1.06 \text{ A}$$

S'il en était ainsi, le maintien quantitatif en solution de très petites quantités de Li^+ lors de la précipitation de fortes quantités de Ca^{+2} serait impossible, vu surtout l'inexistence de complexants spécifiques de Li^+; la méthode classique de séparation par le carbonate serait en défaut dès que le rapport Ca/Li deviendrait grand.

C'est ce que TH. HOLAGER a vérifié, dans notre laboratoire, pour le cas des carbonate et oxalate de calcium: les précipités formés initialement à partir d'une solution contenant environ 2 ppm de Li^+ étaient redissous et reprécipités deux fois; ils contenaient toujours du lithium. Partant d'estimations spectrographiques des teneurs Li/Ca on peut donner pour le facteur de séparation

$$F = \frac{\text{Li initial}}{\text{Ca initial}} \cdot \frac{\text{Ca précipité}}{\text{Li précipité}}$$

---

* L'appareil utilisé doit être suffisamment dispersif pour séparer Li 6707 A de la raie faible de Ca à 6717 A.

** De tous les sels de calcium examinés, un seul, de provenance anglaise et préparé pour usages spectrographiques, n'a pas donné lieu à l'enregistrement de la raie de Li. Monsieur ARTAUD, Ingénieur au C.E.A. que nous remercions ici des analyses qu'il a faites pour nous, a pu ainsi évaluer à environ 10^{-7} g Li/g $CaCO_3$ la limite de détection dans l'arc continu, lorsqu'on utilise des plaques présentant une bonne sensibilité dans la région spectrale considérée.

*** L'urgence d'autres tâches ne nous a pas permis de vérifier ce point, une fois en mains la méthode de séparation sur résine décrite plus loin.

Bibliographie p. 350.

les valeurs approchées suivantes:

Carbonate $F = 1.5$ env.
Oxalate $1.5 \leqslant F \leqslant 5$ env.

Ces valeurs sont relatives à la précipitation complète du calcium accompagné de quelques parties pour million de Li.

Les dosages de Li$^+$ à l'état de periodate de lithium et de potassium[2, 3], ou de ferriperiodate des mêmes ions[4] proposés pour la séparation d'avec le sodium ne sauraient convenir à la séparation Ca/Li. En effet, il est impossible de maintenir le calcium en solution, même en le complexant par du saccharose ou de l'acide salicylique; par ailleurs la solubilité assez grande des sels de Li$^+$ en question rendrait le procédé inopérant dans le cas de très faibles teneurs en Li$^+$.

Des extractions par solvants organiques auraient peut-être pu permettre un enrichissement rendant ensuite possible une séparation par précipitation. Le cas le plus favorable eut été l'extraction des chlorures solides par l'acétone anhydre préconisée par REZNIKOV ET STARIK-SMAZINA[5]. Mais il en aurait résulté un procédé long et délicat; aussi ces tentatives ont-elles été rapidement abandonnées en faveur de la séparation sur résine échangeuse [*].

II. SÉPARATION PAR RÉSINE ÉCHANGEUSE D'IONS (AVEC ANDRÉ LAVERGNE)

On sait[7, 8] que les affinités des ions pour les résines sont fonction croissante de la charge de l'ion, et décroissante du diamètre de l'ion hydraté; ce dernier augmentant lorsque le diamètre de l'ion anhydre diminue, l'affinité des résines croit parallèlement au diamètre de l'ion anhydre.

Le tableau ci-dessous donne en A: des diamètres d'ions anhydres[1]; des diamètres d'ions hydratés tirés de mobilités ioniques par application de la loi de STOKES[10]; des distances d'approche entre cation et anion en solutions de chlorures résultant de l'application de la théorie de DEBYE ET HÜCKEL[7, 11, 2]. Si ces valeurs elles-mêmes sont sujettes à caution, on peut penser que le sens de leur variation soit significatif.

Li$^+$	0.78[1]	10.03[10]	6.9[7]**
H$^+$	—	1.09[10]	5.6[11]
NH$_4^+$	1.43[1]	—	4.5[7]**
Ca^{+2}	1.06[1]	6.74[10]	5.2[12]

En vertu des règles énoncées plus haut, la séparation Li$^+$ - Ca^{+2} devait être aisée, Li$^+$ sortant en tête. Pour rendre la séparation quantitative, nous avons utilisé un éluant mieux fixé que Li$^+$, mais moins bien que Ca^{+2}; le tableau montre que H$^+$ et NH$_4^+$ répondent à ces conditions.

---

[*] L'extraction continue de 12 heures, dans l'appareillage[6], d'une solution saturée de chlorure de calcium à température ambiante au moyen d'acétate d'éthyle a donné pour le rapport pondéral Li/Ca:
Phase organique $15 \cdot 10^{-6}$, phase aqueuse $1 \cdot 10^{-6}$, contre $2 \cdot 10^{-6}$ dans le sel de départ.

[**] La référence faite dans [7] à LATIMER[9], paraît erronée.

Bibliographie p. 350.

Dosage de Li⁺ et Ca⁺²

Nous avons choisi comme moyen de dosage de Li^+ la spectrométrie de flamme, utilisant l'appareillage BECKMAN [*]. Le monochromateur était réglé pour Li à 671 mµ, pour Ca à 625 mµ. Les limites correspondantes de détection étaient, en γ/ml: 0.1 pour Li^+; 2.5 pour Ca^{+2}. La présence de Ca^{+2} dans les solutions de Li^+ exerçait une influence négligeable au-dessous de 25 γ Ca^{+2}/ml; pour 100 γ Ca^{+2}/ml, elle aurait équivalu à 0.06 γ Li^+/ml. Une faible contamination de Li^+ par Ca^{+2} était donc sans importance.

Inversement, 100 γ Li^+/ml simulent, à 625 mµ, 4 γ Ca^{+2}/ml.

Les lectures étaient proportionnelles aux concentrations, jusqu'au-dessus de 3 γ Li^+/ml et de 50 γ Ca^{+2}/ml.

Résines utilisées

La majeure partie de nos essais ont été faits avec de l'Amberlite IR 100, résine phénol-formol à fonctions acides de pK multiples. Quelques essais faits sur Dowex 50, polystyrolène sulfoné, acide fort, ont montré que cette résine conviendrait également bien, sans offrir d'avantages notables sur l'Amberlite IR 100.

Choix de l'éluant

Pour éviter des interférences au cours du dosage, nous avons utilisé des éluants pouvant s'éliminer par volatilisation. NH_4Cl et HCl convenaient tous deux pour l'Amberlite; ils étaient utilisés en solution 0.2 *N* qui éluait aisément Li^+, sans libérer notablement de Ca^{+2}. HCl a été choisi, étant beaucoup plus aisé à volatiliser que NH_4Cl.

Sur Dowex 50, l'élution de Li^+ nécessite une solution normale de HCl pour se faire à vitesse convenable.

Capacité pratique des résines

Toutes conditions égales par ailleurs, la capacité effective d'une résine dépend notablement de la vitesse spécifique de passage de l'éluant (rapportée p.ex. à l'unité de masse de la résine). Ainsi, travaillant sur 40 g d'Amberlite IR 100, avec 100 mg Ca^{+2} en solution 0.5 *N*, un débit d'HCl 0.2 *N* de 2.8 ml/min donne une rétention complète; mais celle-ci devient incomplète pour des quantités plus élevées. Par contre, au débit de 0.8 ml/min, 400 mg sont fixés.

La rétention d'un ion dépend aussi, évidemment, de la concentration de la solution de l'ion introduite sur la colonne, ainsi que le montre la simple application de la loi d'action de masse (*cf.* note*** p. 343).

---

[*] Nous n'avons reçu cet appareillage que dans la seconde phase du présent travail, qui s'est poursuivi, avec des interruptions, depuis 1947. D'où la relative imprécision des résultats énumérés dans la section précédente.

Bibliographie p. 350.

Traitement préliminaire de la résine

La résine, lavée à l'acétone, est séchée à l'air, puis à l'étuve à 60° C, enfin broyée* et tamisée. Nous avons retenu la fraction passant entre les tamis 80 et 120 mailles (au pouce linéaire). Celle-ci placée sur un lit de coton de verre dans une colonne de dimensions convenables**, est soumise aux traitements habituels de conditionnement: Lavages ascendant à l'eau, descendant à HCl 4% = 1.3 *N*, eau, NH_4Cl 10 %, eau, etc., pour terminer par l'un ou l'autre réactif suivant que l'on désire la résine sous forme acide ou ammonium.

Pour des colonnes contenant 50 g de résine, le lavage était fait avec 1 l env. de réactif, à la vitesse de 1.5 ml/min env. Ce conditionnement a pour but d'éliminer les impuretés contenues dans une résine neuve; il n'a pas à être répété par la suite.

Mais au lieu d'introduire l'échantillon de sel de calcium dans une colonne initialement imbibée d'eau pure, comme cela se fait habituellement, nous avons préféré le faire dans une colonne contenant déjà l'éluant, afin d'accélérer la sortie de Li^+. Le lavage de conditionnement (ou de reconditionnement d'une résine ayant servi à une précédente analyse; v. plus loin) est donc suivi d'un passage de la solution de l'éluant choisi. Simultanément, on règle la position du vase de Mariotte contenant l'éluant (Fig. 2), de manière à atteindre le débit voulu.

Introduction de la solution de Ca^{+2}, et élution de Li^+

Fermant la sortie de la colonne avec une pince, on débouche A (Fig. 2), et introduit la solution de chlorure de calcium neutre sur la résine***.

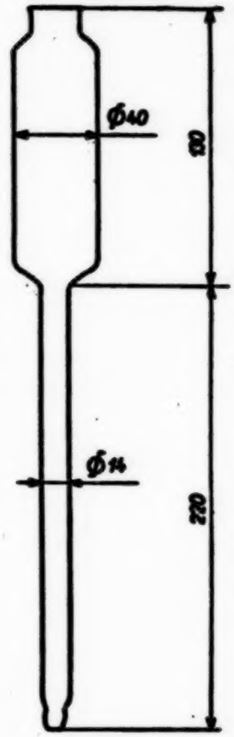


Fig. 1.

On rouvre progressivement la pince, puis rétablit le courant d'élution. Celle-ci est poursuivie à la vitesse antérieure jusqu'à avoir recueilli la quantité voulue d'éluat*. Ce dernier est recueilli dans une capsule de silice**, et évaporé à sec, au bain de sable, avec soufflage d'air filtré. Le résidu est repris par 2 ml HCl 0.2 *N* et photométré. On vérifie à 625 mμ que la concentration en calcium est négligeable. La lecture faite pour Li à 671 mμ est interprétée au moyen d'étalonnages obtenus avec des solutions de Li^+ de concentrations connues***.

---

* Un moulin à café s'est révélé excellent pour cet usage.

** Des colonnes de 10 g de résine étaient disposées dans des tubes de 10 mm de diamètre et 400 mm de longueur. Pour 50 g de résine, on employait le tube Fig. 1. La partie supérieure, élargie, était destinée à créer une capacité suffisante pour retenir la majorité du calcium, sans pour cela allonger démesurément la colonne. Nous comptions en effet que Ca^{+2} étant fixé beaucoup plus fortement que Li^+, la partie supérieure de la résine, chargée à la limite de sa capacité, n'interviendrait pratiquement pas dans le fractionnement.

*** Ca^{+2}, fixé sur Amberlite IR 100, s'élue assez rapidement par HCl *N*. Il importe donc de ne pas introduire Ca^{+2} en solution trop concentrée pour éviter la formation, par échange, d'une solution fortement acide qui entrainerait notablement de Ca^{+2}. En pratique, il ne faut pas dépasser la concentration de 0.5 *M* $CaCl_2$. La Fig. 3 relative à une solution 1.25 *M*, montre la sortie de calcium correspondante.

Bibliographie p. 350.

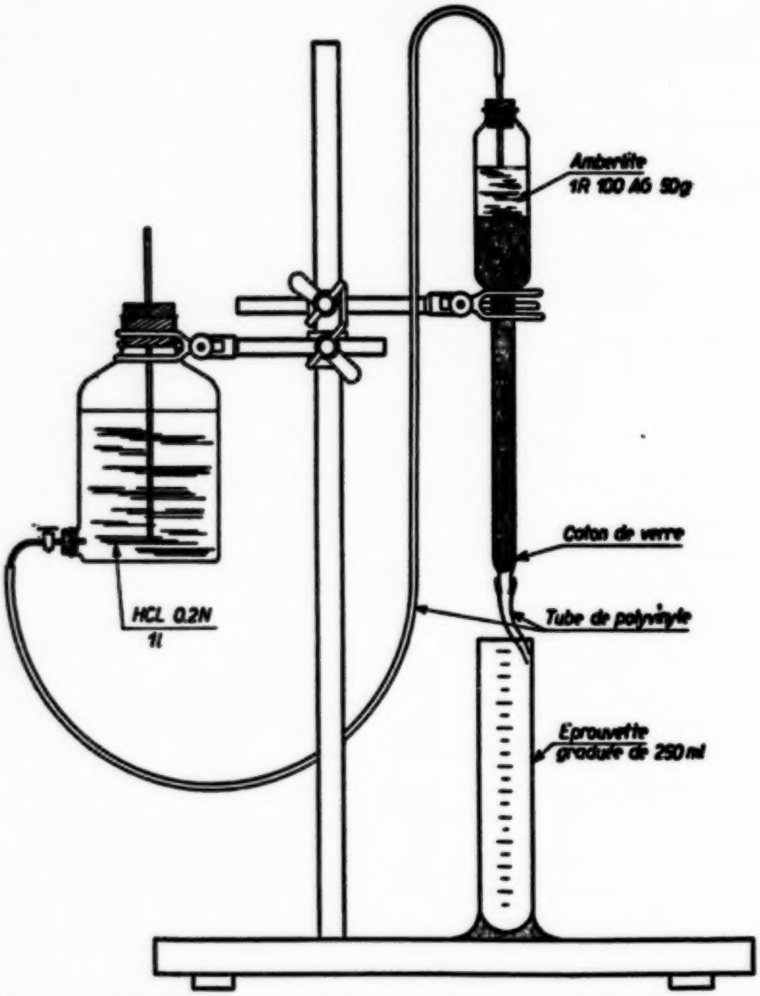


Fig. 2.

---

* La quantité d'éluat à recueillir dépend de la quantité et de la nature de la résine, de la concentration et de la vitesse de passage de l'éluant, de la quantité de calcium et de la concentration de cette solution; elle augmente avec la quantité de lithium à éluer. Les valeurs du tableau I montrent qu'avec 50 g d'Amberlite IR 100, 0.5 g de Ca^{+2}, et 2 γ de Li^+, l'élution est complète avec 200 ml d'HCl 0.2 *N* passés à raison de 0.8 ml/min environ.

** Une évaporation en capsule de verre entraîne des pertes, probablement par échange avec des ions alcalins du verre.

*** De faibles variations de l'équivalent photométrique pouvant intervenir d'une série de mesures à l'autre, il est bon de passer au début de chacune d'elles une solution étalon.

Bibliographie p. 350.

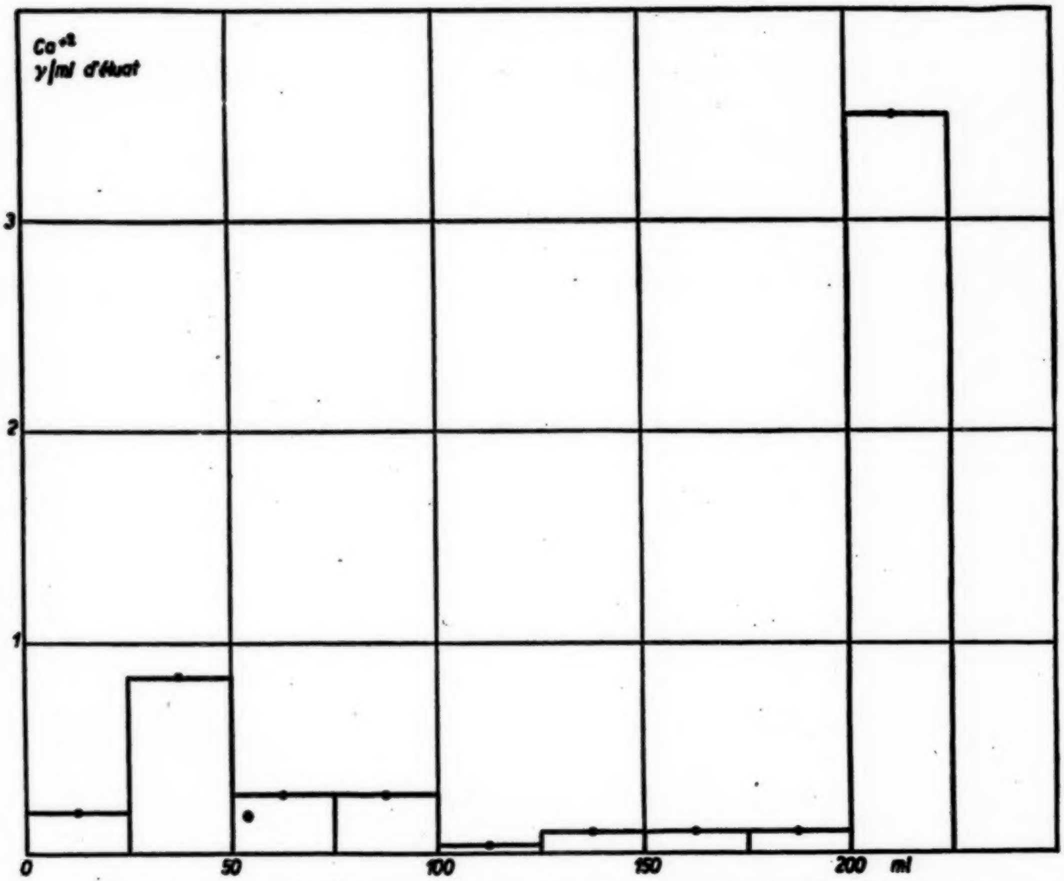


Fig. 3. 500 mg Ca^{+2} dans 10 ml environ, sur 50 g Amberlite IR 100 AG
Élution par HCl 0.2 *N* 0.7 ml/min

Reconditionnement de la résine

Après élution du lithium, la résine est débarassée de Ca^{+2} par lavage descendant avec HCl (2 l HCl 4 % pour 50 g Amberlite IR 100, à raison de 10 ml/min). On déplace ensuite ce réactif par HCl 0.2 *N* pour restituer la colonne dans son état primitif.

La durée de l'opération depuis l'introduction de Ca^{+2} sur la résine jusqu'au dosage de Li^{+} exige 8 à 9 heures environ. La régénération de la colonne, amorcée durant ce temps, se termine durant la nuit, sans surveillance.

Le tableau I (page 346), et les figures 4 à 6, résument quelques-unes de nos expériences.

Bibliographie p. 350.

TABLEAU I

AMBERLITE IR 100 AG

Amberlite en g	Forme	mg Ca^{+2} mis	γ Li^+ mis	Éluant	Débit en ml/min	Volume d'éluat	γ Ca^{+2} dans l'éluat	γ Li^+ retrouvé	Observations
10	NH_4^+	1	200	NH_4Cl 0.2 *N*	0.9	fractions de 5 ml	0	198	Fig. 4
10	H^+	1	200	HCl 0.2 *N*	0.5	fractions de 5 ml	0	190	Fig. 5
40	H^+	400	100	HCl 0.2 *N*	0.8	1ère fract. de 100 ml	0	24	
						2ème fract. de 100 ml	0	72	
							Total	96	
50	H^+	500	50	HCl 0.2 *N*	0.6	fraction de 25 ml	< 1	50	Fig. 6
50	H^+	500	2	HCl 0.2 *N*	0.8	200 ml	5	2	
50	H^+	500	0,5	HCl 0.2 *N*	0.8	200 ml	9	0,6	
50	H^+	500	0.5	HCl 0.2 *N*	0.8	200 ml	7	0.7	
50	H^+	500	0	HCl 0.2 *N*	1	200 ml	68	0.2	Essai à blanc du $CaCl_2$ utilisé

Emploi de Dowex 50

La capacité de cette résine, acide sulfoné fort, est plus élevée que celle de l'Amberlite. Ainsi, sur une colonne de 10 g de résine, sous forme acide, de granulométrie —80 +120, avec élution par HCl *N* à raison de 1.0 ml/min, et recueillant 100 ml d'éluat, 100 mg de Ca^{+2} introduits sur la colonne ont été complètement retenus; mais, employant 150 mg de Ca^{+2}, il est apparu 1.2 mg de Ca^{+2} dans la même quantité d'éluat. Un essai de séparation de 100 mg Ca^{+2} et 100 γ Li^+ fait dans les mêmes conditions a permis de retrouver 97 γ de Li^+ dans les premiers 100 ml d'éluat. Il pourrait résulter de cette augmentation de vitesse spatiale une réduction du temps nécessaire à la séparation.

Nous avions espéré que le passage de l'éluat HCl 0.2 *N* provenant d'une colonne d'Amberlite IR 100 sur une petite colonne de Dowex 50 permettrait de retenir dans cette dernière le lithium élué, et d'éviter l'évaporation de volumes importants.

Bibliographie p. 350.

Mais un essai conduit en adsorbant 2 γ Li^+ sur une colonne de 0.25 g de Dowex 50 acide imbibé de HCl 0.2 *N* et éluant avec le même acide à raison de 0.8 ml/min, a donné lieu à une sortie complète du lithium dans les premiers 25 ml*.

Nous avons alors pensé que l'emploi d'HCl 0.1 *N* pour l'élution du lithium fixé sur l'Amberlite pourrait conduire au résultat recherché. Mais en introduisant 400 mg Ca^{+2} et 100 γ Li^+ sur une colonne de 400 g de résine et contenant HCl 0.1 *N*, et éluant par ce même acide au débit de 0.8 ml/min, une première fraction

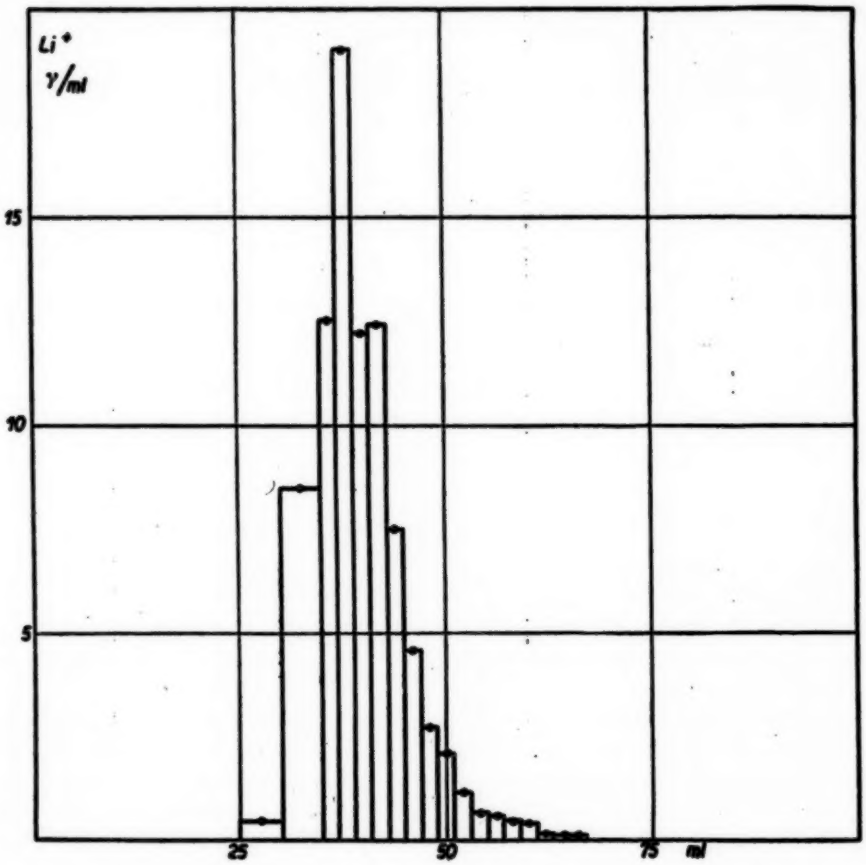


Fig. 4. 1 mg Ca^{+2} + 200 γ Li^+, sur 10 g Amberlite IR 100 AG forme NH_4^+. Élution par NH_4Cl 0.2 *N* 0.9 ml/min

de 100 ml n'a contenu que 10 γ Li^+, une deuxième 40 γ Li^+; 50 γ Li^+ étaient donc restés fixés sur l'Amberlite.

---

* Ce résultat n'est sans doute qu'en contradiction apparente avec la nécessité, citée plus haut, d'utiliser HCl *N* pour l'élution de Li^+ fixé sur une grosse colonne de Dowex 50. Il faut en effet tenir compte du rapport 1 à 40 des quantités de résine mises en œuvre.

Bibliographie p. 350.

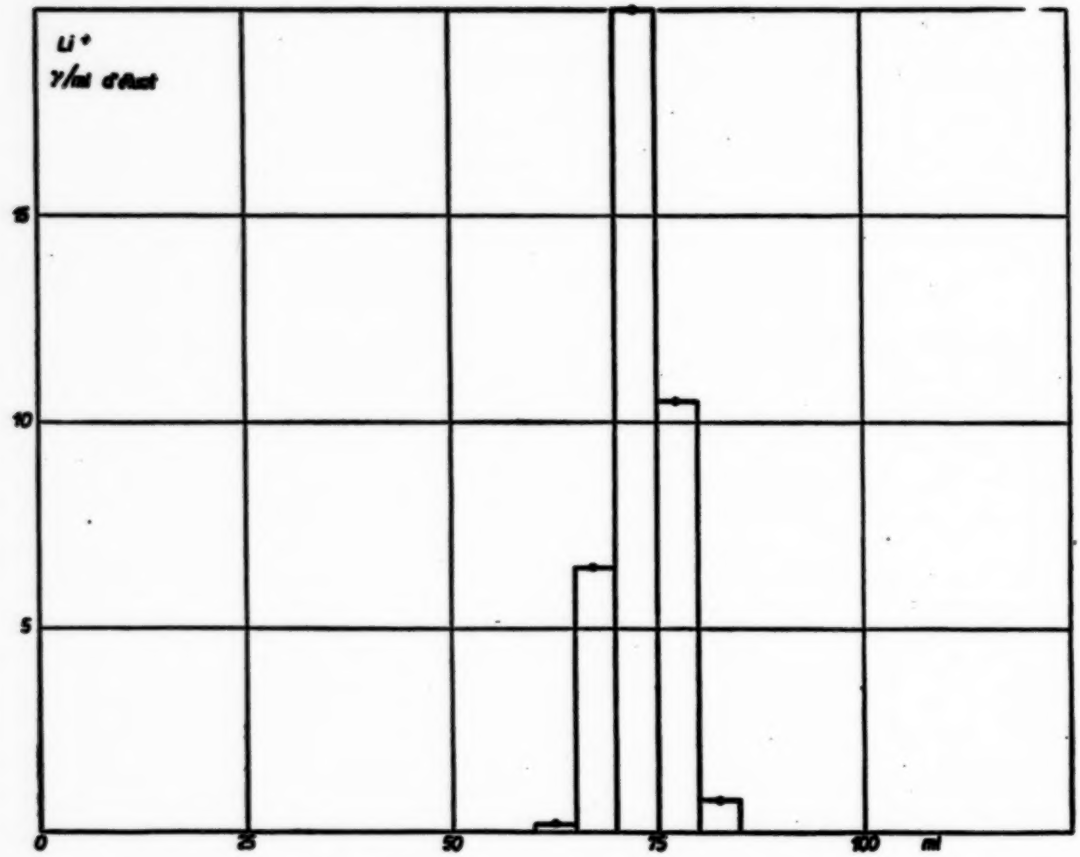


Fig. 5. 1000 γ Ca^{+2} + 200 γ Li^+, sur 10 g Amberlite IR 100 AG forme H^+
Élution par HCl 0.2 *N* 0.5 ml/min
Hauteur dans la colonne 27 cm

Résine carboxylique

Il restait, théoriquement, la possibilité d'utiliser, pour la grosse colonne, une résine carboxylique, acide faible, telle l'Amberlite IRC 50; l'élution aurait alors pu se faire avec un acide fort extrêmement dilué, ou un acide faible, et Li^+ élué aurait pu être fixé sur une résine à fonction acide fort.

Ces vues ne sont pas réalisables, en raison de l'extrême lenteur des échanges entre les ions H^+ de la résine et les ions métalliques en solution, ou vice-versa.

Il en est donc résulté le mode opératoire décrit plus haut.

Bibliographie p. 350.

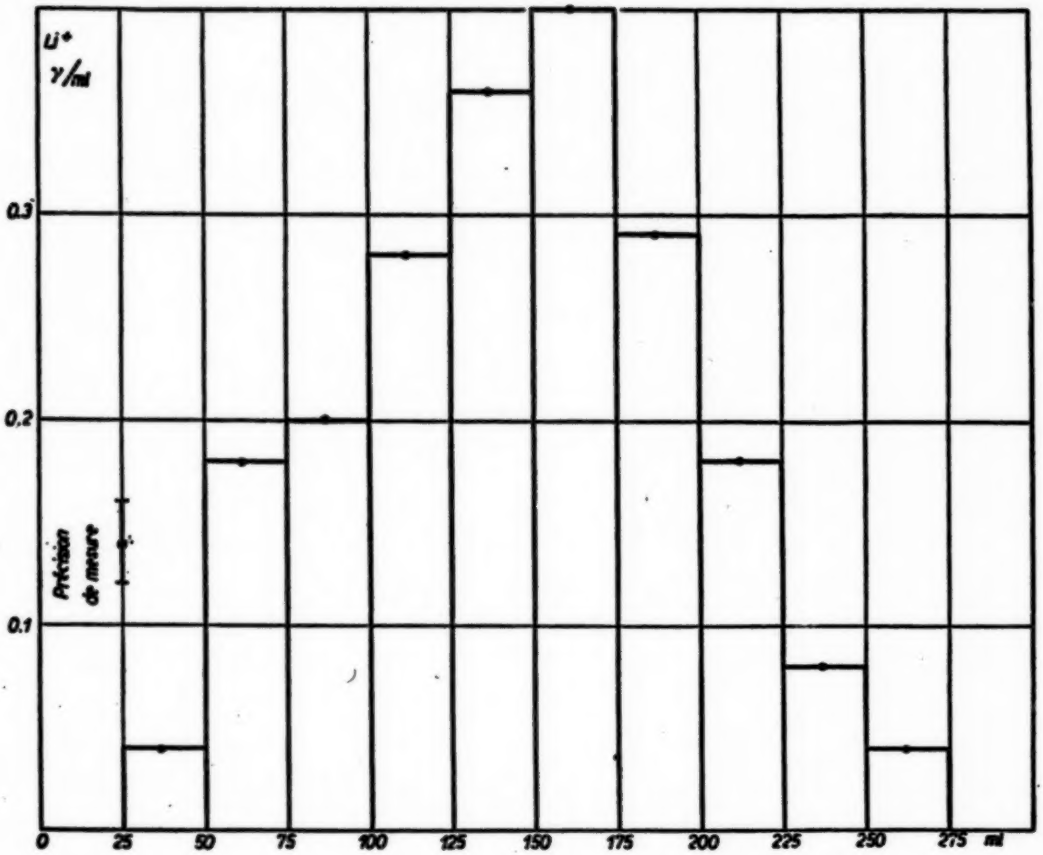


Fig. 6. 500 mg Ca^{+2} + 50 γ Li^+, sur 50 g Amberlite IR 100 AG en milieu HCl 0.2 *N*
Élution par HCl 0.2 *N* 0.6 ml/min

RÉSUMÉ

On décrit la séparation, sur résines échangeuses de cations, de 0.5 γ Li^+, d'une quantité de Ca^{+2} pouvant atteindre 0.5 g.

SUMMARY

The separation of 0.5 γ Li^+ from a quantity of Ca^{+2} (up to 0.5 g) by cation-exchange resins is described.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Trennung von 0.5 γ Li^+ von einer Menge Ca^{+2} (bis zu 0.5 g) mit Hilfe von Harz-Kationenaustauschern wird beschrieben.

Bibliographie p. 350.

BIBLIOGRAPHIE

[1] V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, Oslo 1926.
[2] L. B. Rogers et E. R. Caley, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15 (1943) 209.
[3] F. R. Bacon et D. T. Starks, *ibid.*, 17 (1945) 230.
[4] O. Pročka et A. Slouf, *Coll. Trav. Chim.. Tchécosl.* 11 (1939) 273.
[5] A. H. Reznikov et A. Starik-Smazina, *Trudy Vsesoyuz. Konferents. Anal. Khim.*, 2 (1943) 559.
[6] J. Huré, *Bull. soc. chim.*, 15 (1948) 1149.
[7] G. E. Boyd, J. Schubert et A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2818.
[8] E. Glueckauf, *Endeavour*, 10 (1951) 40.
[9] W. M. Latimer, *The Oxydation States of the Elements*, New York, 1938.
[10] H. Remy, *Z. phys. Chem.*, 89 (1915) 483.
[11] T. Shedlovsky et D. A. McInnes, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 1970.
[12] T. Shedlovsky et D. A. McInnes, *ibid.*, 59 (1937) 503.

Reçu le 8 novembre 1951

SÉPARATION DU THORIUM ET DU LANTHANE PAR ÉCHANGE IONIQUE

par

P. RADHAKRISHNA

Institut du Radium, Laboratoire Curie, Paris (France)

Le thorium se trouve en général associé aux terres rares dans les minerais; il existe plusieurs méthodes de séparation: précipitation par des réactifs divers (hexamine, thiosulfate de sodium, pyridine, iodate, sébacate, etc.), cristallisation fractionnée de quelques sels doubles ou complexes[1], extraction par solvants organiques[2].

SÉPARATION PAR ÉCHANGE IONIQUE

Nous avons obtenu une séparation simple et totale du thorium et du lanthane en utilisant les résines échangeuses d'ions. Il est bien connu que la force d'adsorption croît avec la charge du cation adsorbé, et qu'il est également plus difficile de désorber les ions de haute valence. Une méthode basée sur l'élution sélective du lanthane par l'acide citrique, suivie de la récupération du thorium en utilisant les acides concentrés a été mise au point.

PROCÉDÉ EXPÉRIMENTAL

Nous avons utilisé une colonne d'Amberlite IR-100 saturée avec le cation ammonium. Dans nos expériences, la colonne était de 22.4 cm de long et 7 mm de diamètre avec 5.095 g de résine (pesée à l'état sec).

Comme indicateur pour le thorium, nous avons utilisé l'isotope UX_1 de période 22 jours. On l'extrait d'une grande quantité de nitrate d'uranyle et il est purifié par précipitation d'oxalate, calcination, redissolution de l'oxyde.

Les mesures étaient faites avec un écran d'Al (21.6 mg/cm^2) pour éliminer les rayons mous d'UX_1. Dans ces conditions, on mesure pratiquement les rayons beta durs de UX_2. Les mesures ont été faites après l'établissement de l'équilibre radioactif.

Comme indicateur pour le lanthane, nous avons utilisé du radiolanthane (période 40 h) provenant de la pile de Chatillon. L'oxyde est dissous dans l'acide nitrique et évaporé à sec pour chasser l'excès d'acide fort, puis dissous dans l'eau.

Des essais préliminaires ont été faits avec une petite colonne d'environ 8 cm de long et 7 mm de diamètre. Chaque élément a été élué séparément pour établir les conditions d'élution. Ensuite, nous avons fait une séparation avec un mélange de nitrate de thorium et de lanthane.

1 à 3 ml des solutions mélangées contenant environ 3-4 mg de chaque nitrate par ml sont versés dans la colonne. On lave à l'eau distillée. Puis le lanthane est élué avec l'acide citrique 10 % ramené au pH 3 avec l'ammoniaque concentrée. On recueille env. 6.65 ml toutes les 20 minutes (pendant 9 h env.) avec un appareil automatique (Technicon Fraction Collector). 1 ml de chaque fraction est évaporé, l'activité est mesurée.

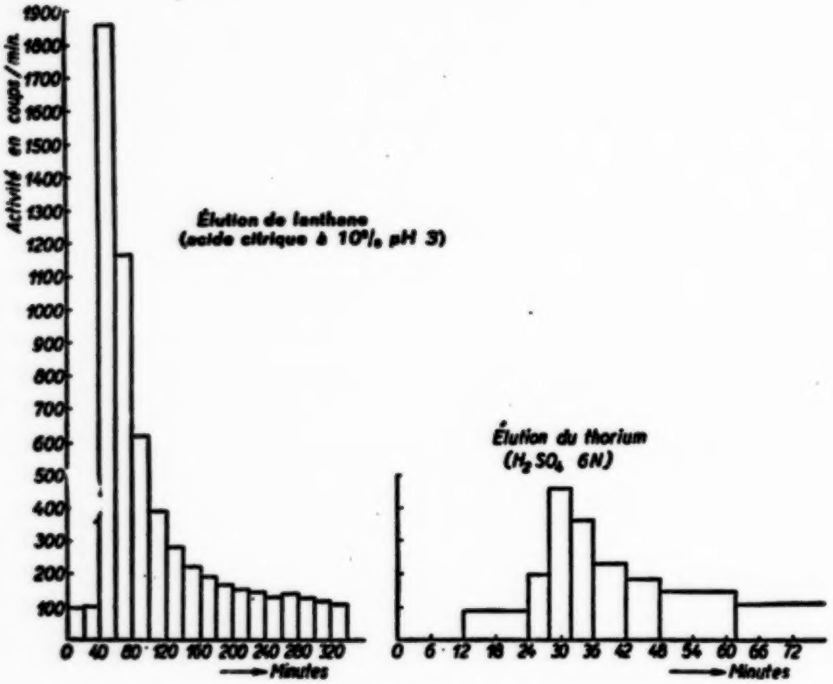


Fig. 1.

Ensuite, la colonne est lavée à l'eau distillée. Le thorium est élué rapidement avec l'acide sulfurique 6 *N*, avec une vitesse d'env. 0.18 ml/min.

On recueille les fractions toutes les deux minutes près du maximum; on évapore 0.5 ml et l'on mesure l'activité (voir Fig. 1). La séparation est totale.

Les essais préliminaires ont montré que le thorium n'était pas élué d'une petite colonne (8 cm long et 7 mm diamètre) même après 16 h, dans les mêmes conditions.

RÉSULTATS

Le coefficient de distribution du thorium dans l'acide citrique à 10 % (pH 3) a été mesuré en équilibrant 0.2 g de résine Amberlite IR-100 (forme hydrogène,

Bibliographie p. 354.

mesh 150-200) avec 25 ml de solution en 24 h. On a trouvé une valeur de $K_d = 513.1$.

D'après la théorie des plateaux de MAYER ET TOMPKINS[3], on a la relation:

$$K_d = \frac{C.V}{m}$$

(K_d coeff. de distribution, C nombre de volumes V d'éluant qui passent dans la colonne pour qu'on ait le maximum de concentration de matière dissoute dans l'éluant, V volume de liquide dans la colonne, m masse de résine)

$$\text{On a : } 513.1 = \frac{C.\,4.61}{5.095} \qquad C = 567.0$$

Le volume libre V de solution étant

$$V = \pi \times (0.35)^2 \times 22.4 - \frac{5.095}{1.27} \doteq 4.61 \text{ ml}$$

On doit utiliser environ 2737 ml d'éluant (acide citrique 10 % pH 3) pour avoir le maximum de concentration de thorium dans l'éluant. Le lanthane est presque complètement élué par env. 200 ml. La pureté du lanthane élué est aussi établie par la décroissance avec une période de 40 h. D'autre part, on remarque que le mouvement propre est rétabli après chaque élution.

Ces considérations montrent que la séparation est quantitative. Avec des résines de grande capacité, il est probable que l'on pourra adopter ce procédé pour les besoins techniques. La plupart des terres rares ont un comportement analogue à celui du lanthane, nous pensons pouvoir étendre cette méthode à la séparation des autres terres rares du thorium.

Ce travail a été effectué à l'Institut du Radium et je remercie Mme JOLIOT-CURIE pour l'intérêt qu'elle a bien voulu y porter. Je remercie également Mlle KADOMTZEFF et M. BOUCHEZ pour leurs nombreux conseils.

RÉSUMÉ

Une méthode simple et efficace de séparation du thorium et du lanthane par échange ionique a été mise au point. Le lanthane est élué d'abord avec l'acide citrique et après, on sépare le thorium avec l'acide sulfurique comme éluant. La séparation est totale et on peut appliquer la méthode dans le cas de toutes les terres rares.

SUMMARY

A simple and efficient method for the separation of thorium and lanthanum by ion-exchange is described. Lanthane is eluted first of all with citric acid and then the thorium is separated with sulphuric acid as eluant. The separation is complete and the method can be applied to all the rare earth elements.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine einfache und wirksame Methode zur Trennung von Thorium und Lanthan durch Ionenaustausch wurde ausgearbeitet. Das Lanthan wird erst mit Zitronensäure eluiert, dann wird das Thorium mit Hilfe von Schwefelsäure als Eluiermittel abgetrennt. Die Trennung ist vollständig and die Methode kann auf alle seltenen Erden angewendet werden.

liographie p. 354.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. G. Mayer et O. Hausen, *Die Analyse der Seltenen Erden und Erdsäuren*, Stuttgart, J. P. Bonardi, *U.S. Bur. Mines Bull.*, (1923) 212.
"Thorium" p. 160 in *Analytical Chemistry of the Manhattan Project NNES* Div. VIII Vol. I (Mc Graw Hill 1950).

[2] Z. Asselin, L. F. Andrieth et E. W. Comings, *J. Phys. & Colloid Chem.*, 54 (1950) 640.

[3] S. W. Mayer et E. R. Tompkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1947) 2866.

Reçu le 15 novembre 1951

PAPER ELECTRO-CHROMATOGRAPHY OF INORGANIC SUBSTANCES

by

M. LEDERER[*] AND F. L. WARD

Science Department, Newcastle Technical College, Newcastle, New South Wales, (Australia)

When an electrical potential is applied across a strip of filter paper moistened with an electrolyte, ions can be shown to travel to the electrode of the opposite charge. This phenomenon was used by WIELAND AND FISCHER[1], DURRUM[2], BISERTE[3] and CREMER AND TISELIUS[4] for the separation of proteins, peptides and amino acids.

The electro-migration of inorganic substances on filter paper strips was examined by McDONALD and coll.[5], KRAUS AND SMITH[6] and LEDERER AND WARD[7]. The experiments described in these papers showed that complex ions can be examined and also that qualitative separations are possible.

One of us[8] later showed that a complete separation of the copper group metals is possible with electro-migration on filter paper. This successful application to inorganic analysis called for a study of numerous ions and optimum conditions for their separation. In this paper the variables influencing a given separation and the evidence for the mechanism of the process of electromigration will be discussed.

TECHNIQUE

In early experiments the technique of DURRUM[2] was used. The apparatus is shown in Fig. 1, the paper strip is exposed to the atmosphere and only covered by a gas jar to prevent evaporation due to air currents. For inorganic separations this technique was later shown to be very inefficient. At low potentials and currents, insufficient heating of the paper strip occurs to produce drying

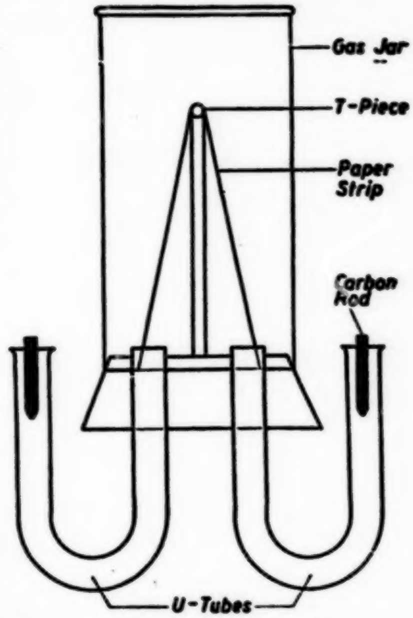


Fig. 1. Apparatus for electro-chromatography

out of the electrolyte, however at high currents the paper strip heats up sufficiently to cause a flow of liquid from the U-tubes towards the apex large enough to inhibit the electrophoretic movement of the ions. At still higher currents the paper can dry out completely and ignite.

---

[*] Present address: Institut de Biologie Physico-chimique, Rue Pierre Curie, Paris V.

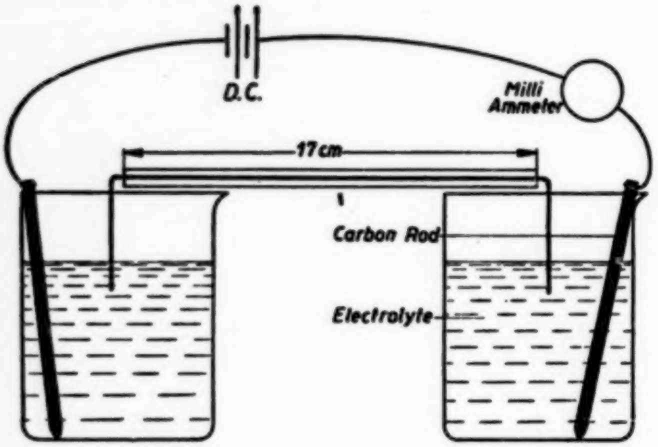


Fig. 2. Apparatus for filter paper electromigration. The paper strip is held between the glass plates.

This drying of the paper strip was overcome by sandwiching the paper between two glass plates as shown in Fig. 2. A paper strip is fully immersed in a dish containing the electrolyte used. The wet strip is placed on a dry sheet of filter paper to drain and a drop of the solution to be analysed is placed at the centre of the strip, which was previously marked with pencil. The strip is then placed between two glass plates and its ends allowed to dip into two beakers containing the electrolyte and two carbon electrodes, which are connected to a suitable D.C. source. High currents heat the paper strip as well as causing some flow of the electrolyte, but no drying out can occur with this technique. A comparison of the two techniques is shown in Table 1.

TABLE I

Comparison of Durrum's technique and the glass plate technique for inorganic separations on paper strips 1.5 cm × 33 cm with 0.5 N HCl as electrolyte, and 50 minute runs.

Technique	Durrum	Glass Plate	Durrum	Glass Plate	Durrum	Glass Plate
Batteries used	45V	45V	90V	90V	135V	135V
Volt/cm	1.1	0.93	2.4	2.0	3.9	3.3
Movement of Cu in mm	+6	+6	+11	+20	strip	+44
Cd in mm	—2	—2	—4	+4	burns	+ 4
Bi in mm	—9	—9	—12	—14	at	—30
Hg in mm	—16	—16	—17	—26	apex	—50
Remarks:	No difference with 45 V battery		Drying out decreases sepn. by Durrums method		Durrums method unsatisfactory	

Thus at high potentials, where the best separations may be obtained **Durrums** method has proved unsatisfactory. The glass plate technique was employed previously by **Cremer and Tiselius**[4], who also cool the glass plates in a bath of chlorobenzene to avoid decomposition of the proteins examined by them. With inorganic ions the cooling is not so important and the increase in temperature assists the separation of ions.

Factors influencing the movement of ions inside filter paper strips

Movement of the electrolyte

In the course of an electro-chromatographic separation some flow of the solvent will occur from the pools of electrolyte even when the glass plate technique is used. This capillary movement will occur either because draining the paper strip left some capillaries empty or because, owing to heating of the strip, some water evaporates and is made up by capillary flow.

The magnitude of the water flow was determined by measuring the amount of movement of various ions when placed certain distances away from the centre of the paper strip. Thus in a paper sheet 7.5 cm wide moistened with 0.5 *N* HCl, a mixture of Cu, Cd, Bi and Hg chlorides were placed at the centre and 4 cm away from the centre on each side.

With 3.1 volts/cm for 50 minutes, the following movement was observed (in mm):

TABLE II

	Hg	Bi	Cd	Cu
Spot at centre	—28	—14	+2	+17
Spot at —4 cm	—12	+ 2	+17	+33
retardation	16	16	15	16
Spot at +4 cm	—44	—29	—14	+ 3
acceleration	16	15	16	14

The flow of the electrolyte accelerates or retards the movement of all ions equally by 15-16 mm if the spot of the original mixture is applied 4 cm off centre, indicating that also the ions run from the centre of the strip will experience a retardation due to this flow of liquid towards the centre of the paper (see Table II).

In high potential separations only short runs of 15 minutes or so are necessary for good separation and the flow of liquid has a smaller effect. After 15 minutes with a 360 V battery the displacement of a spot due to electrolyte movement at a position 3 cm away from the centre was found to be only 2.5-3 mm.

Absorption on the filter paper

Slower movement of proteins than expected from ionic mobilities was noted by **Cremer and Tiselius**[4]. However **McDonald** and coll. did not allow for any possible adsorption and **Kraus and Smith**[6] attempted to correct retardation due to adsorption by "standard paper chromatography". We found that the order of movement of anions is in no way related to the ionic mobilities, but follows closely the order of adsorption on alumina impregnated paper strips reported by **Flood**[9]. Table III below shows the movement of a number of anions with 1*N* KCl as electrolyte, 3.65 V per cm for 50 minutes.

TABLE III

Anion	mm travelled in 50 minutes	Conductivity of the K salt *N*/1000 at 25° C*	Chromatographic Sequence on Al_2O_3 paper (**Flood**)
I^-	42	147.3	ClO_4^-
CNS^-	35	139.9	NO_3^-
$[Fe(CN)_6]^{-3}$	34	3 × 162.1	I^-
CrO_4^{-2}	32	2 × 149.0	CNS^-
NO_3^-	32	166	Cl^-
$S_2O_3^{-2}$	30	—	CH_3COO^-
BrO_3^-	23	126.7	$[Fe(CN)_6]^{-3}$
$[Fe(CN)_6]^{-4}$	23	4 × 166.8	CrO_4^{-2}
$Cr_2O_7^{-2}$	21	2 × 130.5	$[Fe(CN)_6]^{-4}$ SO_4^{-2}
			PO_4^{-3} F^-
			OH^-

* From International Critical Tables

Paper chromatography by the ascending method was tried to account for the very low speed of polyvalent ions, but no correlation between electromigration and R_F value could be observed; most ions travelling with the liquid front as shown in Table IV.

This relatively large effect of adsorption of polyvalent anions may offer an explanation for the divergence between "free" transport numbers and those determined by **McDonald** and coll.[5]. **Kraus and Smith**'s[6] determinations of ionic mobilities appear to be satisfactory for the ions examined (I^- and $HgCl_4^-$) but may not be applicable to all ions.

TABLE IV

R_F values of some anions with 1 *N* KCl as solvent

Anion	R_F value
CrO_4^{-2}	0.9
$[Fe(CN)_6]^{-3}$	1.0
$[Fe(CN)_6]^{-4}$	1.0
I^-	0.8
CNS^-	0.82

Effect of changes of potential on electro-migration

In spite of water flow and adsorption, the rate of movements of ions is directly proportional to the potential applied. This is shown in Fig. 3. Thus the best separations are obtained with high potentials. The increase of temperature of the paper strip during a high potential, high current separation only assists the separation by increasing the ionic mobilities. The highest potential used was 10 V per cm by using six 45 V dry batteries in series giving an overall potential of 270 V for the set-up.

Effect of variation of HCl concentration

As shown by KRAUS AND SMITH[6] for the Hg^{+2} ion, the mobility changes with the Cl^- concentration for metals which form complexes with Cl^-. The best separations can be carried out, when the Cl^- concentration is so chosen as to give each of the complexes of the mixture a different charge. For the mixture Cu, Cd, Bi and Hg, 0.1 *N*, 0.5 *N* and 1.0 *N* HCl were tried as electrolytes. With 1.0 *N* HCl the current was so high at 135 V as to heat the paper almost to boiling point of the electrolyte after 35 minutes and the experiment was therefore discontinued, and the migration after 50 minutes calculated for comparison with other concentrations. Table V shows the migration of the ions in the three concentrations using the same potential in all cases. The best separation is obtained in 0.5 *N* HCl where Cu is cationic, Cd isoelectric, Bi monovalent anionic and Hg divalent anionic.

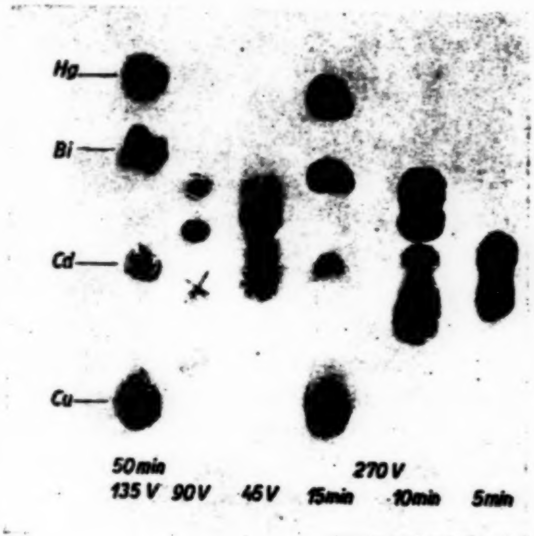


Fig. 3. Electro-chromatographic separation of Hg, Bi, Cd and Cu, using *N*/2 HCl as electrolyte

TABLE V

DISTANCE TRAVELLED BY Cu, Cd, Bi AND Hg IN 0.1 *N*, 0.5 *N* AND 1.0 *N* HCl AFTER 50 MINUTES AT 135 V TOTAL POTENTIAL (CA 3.9 V/CM)

HCl concentration	0.1 *N*	0.5 *N*	1.0 *N*
Cu mm travelled	+27	+44	+16
Cd mm travelled	+14	+ 4	—17
Bi mm travelled	— 4	—30	—40
Hg mm travelled	—12	—50	—50

References p. 362.

ANALYTICAL APPLICATIONS

Low potential separations

For most of this work a rectifier giving 110 V at 30 mA was used. In the apparatus shown in Fig. 2 this gives a potential of 3.6 V/cm. Using $\frac{N}{2}$ HCl as the electrolyte the movement of numerous cations in 50 minutes was recorded and is shown in Table 6 below:

TABLE VI

Anionic moving		isoelectric	cationic moving	
2.5-1.5 cm	1.5-0.5 cm		0.5-1.5 cm	1.5-2.5 cm
Hg^{+2}	Au^{+3}, Ir^{+4}	Cd^{+2}	Mo^{+5}, Zr^{+4}, Rh^{+3}	Cr^{+3}, UO_2^{+2}, Ti^{+4}, Be^{+2}, Fe^{+3}
Pd^{+2}	Bi^{+3}, Tl^{+3}		As^{+3}, Sn^{+2}, Sb^{+3}, Pb^{+2}	Co, Ni, Al, Cu, Zn, Sr, Ba

As the mobility of the ions varies somewhat with temperature etc., and as the spot size is *ca* 1.5 cm in diameter, the ions shown in the same square in table VI may be considered as inseparable at this potential. Pt^{+4} gives a long tail from the point of application to about –2 cm. Several pairs of ions, which are inseparable at low potentials, may be separated satisfactorily at higher potentials for example Cu-Fe and Pd-Hg separate at 10 V/cm.

However even at this low potential many useful separations are possible: Rh^{+3} from Ir^{+4}, Pd^{+2} from Au^{+3}, As from Fe, Co, Ni, Cu and Zn.

The separation of Cu, Pb, Cd, Bi and Hg

As shown in the previous sections of this paper most work was done on this mixture and under many conditions good separations are possible. The best separation so far obtained is at a potential of 10-12 V/cm (270-360 V battery) for 15 minutes.

The separation is shown in Fig. 3; lead is not shown there and forms a brown band on the positive side of the cadmium, when held over NH_3 and H_2S. This separation is as good as any obtained by partition chromatography on paper and has the advantage of only requiring a fraction of the time of the partition chromatogram.

The separation of Co, Ni and Fe

As shown in a previous paper[8], Co and Ni can be separated by electro-migration using alcoholic KCNS as the electrolyte. Mixtures of Fe, Co and Ni can be separated by using as electrolyte 60 g KCNS dissolved in 75% ethyl alcohol. To prevent evaporation of the alcohol an apparatus shown in Fig. 4 was used and some alcohol placed in the bottom of the desiccator to maintain a saturated atmosphere.

When a mixture is run for 3½ hours with 110 V and 5 milliamps for a width of 7.5 cm, Co^{+2} travels as a blue band 32 mm, Fe^{+3} as a red band 12 mm and Ni as a colourless band 4 mm. All three metals travel towards the anode. Exposure to NH_3 and H_2S produces a black spot for Ni. 66% and 50% ethyl alcohol containing KCNS gives essentially similar separations, only the red Fe band leaves a slight trail. In aqueous KCNS all three metals travel to the cathode. A red Fe complex travels with about half the speed of Co and Ni and leaves a trail of colourless Fe^{+3}. It thus appears that both ionic and cationic red ferric thiocyanate complexes exist, the anionic being formed in alcoholic and the cationic in aqueous solutions.

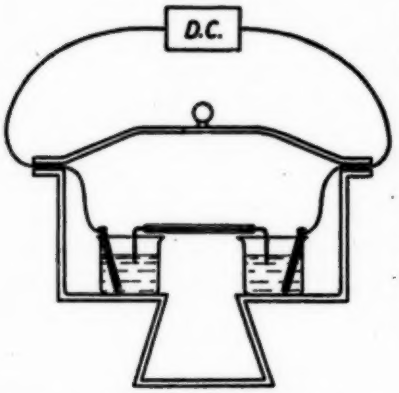


Fig. 4. Apparatus for electro-chromatography with volatile solvents

DISCUSSION

The large influence of adsorption, on the electro-migration of ions inside filter paper requires revision of the term filter paper electrophoresis used by other workers [1-4]. It is here proposed to call this method of analysis paper-electro-chromatography, as the phenomena are more related to paper chromatography than to electrophoresis. The results obtained indicate that numerous analytical separations not only of inorganic ions but also of organic ions are possible and with the application of potentials of 10 V/cm and over need only take a fraction of the time required for a similar paper chromatographic separation. Owing to movement of the electrolyte and the strong adsorption experienced by many ions, this method seems unsuitable for the measurement of ionic mobilities and transport numbers.

SUMMARY

Electro-migration inside filter paper is influenced by the movement of the solvent in the paper, adsorption on the paper and the potential applied. Numerous separations of mixtures are possible. Details for the separation of the copper group and Fe, Ni and Co are described. The copper group can be separated in 15 minutes by the application of high potentials.

RÉSUMÉ

L'électromigration à travers le papier filtre est influencée par le mouvement du solvant dans le papier, l'adsorption sur le papier et le potentiel appliqué. De nombreuses séparations sont possibles. Une méthode de séparation des éléments du groupe du cuivre et Fe, Ni et Co est décrite. Le groupe du cuivre peut être séparé en 15 minutes en appliquant des potentiels élevés.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Elektro-Migration durch Filterpapier wird durch die Bewegung des Lösungsmittels im Papier, die Adsorption an dem Papier und das angewendete Potential beeinflusst. Zahlreiche Trennungen sind möglich. Eine Trennungsmethode der Elemente der Kupfergruppe und von Fe, Ni und Co wird beschrieben. Die Kupfergruppe kann mit Hilfe von hohen Potentialen in 15 Minuten getrennt werden.

REFERENCES

[1] T. Wieland and E. Fischer, *Naturwissenschaften*, 35 (1948) 29.
[2] L. Durrum, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 2943.
[3] G. Biserte, *Biochim. Biophys. Acta*, 4 (1950) 416.
[4] H. Cremer and A. Tiselius, *Biochem. Z.*, 320 (1950) 273.
[5] H. J. McDonald, M. C. Urbin and M. B. Williamson, *Science*, 112 (1950) 227.
[6] K. A. Kraus and G. W. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4329.
[7] M. Lederer and F. L. Ward, *Aust. J. Science*, 13 (1951) 114.
[8] M. Lederer, *Nature*, 167 (1951) 864.
[9] H. Flood, *Symposium on Chromatography of the Faraday Soc.*, (1949).

Received August 15th, 1951

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ALUMINUM AND IRON IN CALCIUM

by

WILBUR SPRAIN AND CHARLES V. BANKS

Contribution No 172 from the Institute for Atomic Research and Department of Chemistry, Iowa State College, Ames, Iowa (U.S.A.) *

The existing methods in the literature for the determination of iron are both numerous and diversified. The methods for the colorimetric determination of iron include thiocyanate[13], thioglycollate[11], 2,2'-bipyridyl[5], and 1,10-phenanthroline[9] as the best known and most widely used procedures. Summary articles in recent years[2] list the 1,10-phenanthroline method as the recommended procedure for the determination of micro amounts of iron. This preference is based upon experimental evidence showing that the results are not influenced by the order of addition of reagents, time, temperature, pH (within limits of 3 to 9), excess of reagent or the presence of numerous diverse ions including calcium and aluminum.

The methods for the colorimetric determination of aluminum include aluminon[14], alizarin S[10], hematoxylin[8], eriochromecyanine R[12], and the chloroform-8-quinolinol extraction procedure[4]. While all these methods are sensitive, none of them are free from interferences. GENTRY AND SHERRINGTON[3] reported that the chloroform-8-quinolinol extraction procedure is applicable over a pH range of 4.5 to 11.5, except between approximately 6.5 and 8. They reported no calcium interference at a pH of 5 or 9, but that iron(II) and iron(III) interfered in both acid and alkaline media. To remove the iron interference, they converted the iron to ferrocyanide. Other recently reported methods for eliminating the iron interference in the colorimetric determination of aluminum include the mercury cathode electrolysis[6], ether extraction[1], and sodium carbonate fusion[7]. In the present investigation, the iron is complexed by 1,10-phenanthroline, which allows one to determine the iron spectrophotometrically, while at the same time the iron interference is removed from the aluminum determination. The aluminum can then be extracted into a chloroform solution of 8-quinolinol and its concentration determined spectrophotometrically by measuring the absorbency of the yellow color of the tris(8-quinolinolo)aluminum(III) in the chloroform solution.

---

* Work was performed in the Ames Laboratory of the Atomic Energy Commission.

APPARATUS

Absorbency measurements were made with a Beckman Model DU spectrophotometer, using matched pyrex cells of 1-cm light path.

All pH measurements were made with a Beckman Model M pH-meter.

REAGENTS

Buffer Solution. An acetic acid-ammonium acetate buffer solution was prepared by dissolving 200 g of ammonium acetate and 100 ml of glacial acetic acid in enough distilled water to make one litre of solution.

Calcium Chloride Solution. A stock solution of calcium chloride was prepared by dissolving 583.5 g of anhydrous reagent-grade calcium chloride in nearly one litre of distilled water. This solution was warmed with 25 ml of a saturated aqueous solution of 1,2-cyclohexanedionedioxime and 1 g of activated charcoal to remove any iron and nickel. After filtering, the solution was made up to one litre. An oxalate precipitation of an aliquot of the calcium solution gave a concentration of 0.1976 g Ca/ml.

Hydroxylammonium Chloride Solution. A 10 % solution was prepared by dissolving reagent-grade hydroxylammonium chloride in distilled water.

1,10-*Phenanthroline Solution.* A 0.1 % solution was prepared by dissolving reagent-grade 1,10-phenanthroline monohydrate in distilled water.

8-*Quinolinol Solution.* C.P.-grade chloroform was purified by washing the chloroform with an equal volume of an aqueous solution which was 2 *M* in both ammonium hydroxide and ammonium chloride as suggested by GENTRY AND SHERRINGTON[9]. The chloroform was then washed with water and distilled. Two per cent, by volume, of absolute ethanol was added to retard photochemical decomposition of the chloroform. A 1 % solution of 8-quinolinol in chloroform was prepared by dissolving the proper amount of reagent-grade 8-quinolinol in purified chloroform.

Standard Aluminium Solution. A stock solution of aluminum sulfate was prepared by dissolving 7.0654 g of very pure aluminum metal, kindly supplied by J. R. CHURCHILL of the Aluminum Company of America, in 75 ml of reagent-grade sulfuric acid and diluting to one litre. A standard solution was prepared by diluting 28.31 ml of the stock solution to one litre.

Standard Iron Solution. A standard iron solution was prepared by dissolving 0.0223 g of pure electrolytic iron in 5 ml of concentrated reagent-grade hydrochloric acid and diluting to 500 ml with distilled water.

EXPERIMENTAL

The standard curve for aluminum was obtained by preparing solutions containing varying amounts of aluminum from 20 to 120 micrograms. Five ml of the standard aluminum solution was measured from a micro-buret into a 100-ml volumetric flask and diluted to the mark with distilled water. Various calculated amounts of this solution were measured into 100-ml beakers containing 30 ml of the buffer solution. To this mixture was added 5.06 ml (1 gram of calcium) of the calcium chloride solution, 1 ml of the hydroxylammonium chloride solution, and 20 ml of the 1,10-phenanthroline solution. The pH was adjusted to 5, the contents were then transferred to 100-ml volumetric flasks and diluted to the mark with distilled water. The blank solution contained the reagents in the same amounts. The aluminum was then extracted by the method given in the recommended procedure. The plot of absorbency against concentration conformed to BEER's law over the concentration range of 10 to 60 micrograms of aluminum per 50 ml.

The standard curve for iron was obtained by preparing solutions the same as was done for the aluminum curve, with the exception that 20 to 200 micrograms of iron were added instead of aluminum. The blank contains the reagents in the same concentrations. The iron was then determined by the method given in the recommended procedure. The plot of absorbency against concentration conformed to BEER's law over the concentration range of 20 to 200 micrograms of iron per 100 ml.

Calcium solutions containing known amounts of aluminum and iron were analyzed to check the accuracy of the method. Table I gives the results obtained for a series of these solutions.

Iron was determined in the presence of aluminum and calcium according to the procedure given in this paper and no interference was noted. Other cations tested were Cr(III), Mn(II), and Mg(II), and were found not to interfere in the determination of aluminum and iron.

RECOMMENDED PROCEDURE

About 1 g of calcium metal is weighed into a covered 100-ml beaker. Ten ml of distilled water is added cautiously by means of a syringe until all of the metal has reacted with the water and the resulting calcium hydroxide is well damped. About 6 ml of concentrated nitric acid is added and the mixture is warmed to effect complete dissolution of the sample. To this solution are added 1 ml of the hydroxylammonium chloride solution, 20 ml of the 1,10-phenanthroline solution, and 30 ml of the buffer solution. The pH is adjusted to 5, and the solution diluted to 100 ml. The blank solution contains the reagents in the same amounts.

After about 30 minutes, the iron concentration is determined by measuring the absorbency of the reddish-orange color of the tris (1,10-phenanthroline)iron(II) ion with the spectrophotometer at a wave length of 515 mμ.

The aluminum concentration is determined by pipeting 50 ml of the solution used for the iron determination into a 250-ml pear-shaped separatory funnel.

TABLE I

DETERMINATION OF ALUMINUM IN CALCIUM SOLUTIONS *

Iron Added, micrograms	Aluminum Taken, micrograms	Aluminum Found, micrograms
100	20	20.6
100	20	19.9
100	20	19.2
100	20	20.0
100	20	19.2
100	20	20.4
100	20	20.8
100	20	20.3
100	20	20.7
100	20	20.3
100	20	20.0
100	30	30.9
100	40	40.1
100	40	40.6
100	50	50.4
100	60	60.4

* Each solution contained 1.0 g of calcium.

Exactly 10 ml of the 8-quinolinol in chloroform solution is added. The contents are shaken for a three minute period, the excess pressure being released several times by carefully removing the stopper. The two layers are allowed to separate, and the chloroform layer is run into a 25-ml glass stoppered Erlenmeyer flask containing 1 g of anhydrous sodium sulfate. After drying for 1 hour, the absorbency of the yellow color of the tris(8-quinolinolo)aluminum(III) in the chloroform solution is measured spectrophotometrically at a wavelength of 395 mμ, using the dried chloroform-8-quinolinol extract of the blank solution as the reference solution.

SUMMARY

A simple, rapid, and accurate method is described whereby micro amounts of aluminum and iron can be determined in calcium metal. The iron is determined spectrophotometrically by measuring the absorbency of the reddish-orange color of the tris(1,10-phenanthroline)iron(II)ion, $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{++}$. This complex effectively removes the iron interference, and the aluminum is determined spectrophotometrically in the solution remaining from the iron determination by extracting it with a chloroform solution of 8-quinolinol and measuring the absorbency of the yellow color of the tris(8-quinolinolo)aluminum(III) in the chloroform solution.

RÉSUMÉ

Une méthode simple, rapide et précise est décrite pour le dosage de traces d'aluminium et de fer dans le calcium métallique. Le fer à l'état de fer(II)-phénanthro-

line $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{++}$, orange rouge, est dosé par spectrophotométrie. Ce complexe empêche le fer de perturber la réaction de l'aluminium. L'aluminium est dosé également par spectrophotométrie, sous forme de Al-hydroxy-8-quinoléine jaune, après extraction dans le chloroforme.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine einfache, rasche und genaue Methode zur Bestimmung von Micro-Mengen von Aluminium und Eisen in metallischem Calcium wird beschrieben. Das Eisen wird spektrophotometrisch in Form der rötlich orange-farbenen Verbindung des II-wertigen Eisens mit Phenanthrolin $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{++}$ bestimmt. Durch Bildung dieses Komplexes wird die störende Wirkung des Eisens auf die Bestimmung des Alumimiums aufgehoben. Das Aluminium wird nach der Bestimmung des Eisens in der Lösung bestimmt, indem diese mit einer Chloroformlösung von 8-Hydroxychinolin extrahiert wird und hierauf die Absorption der gelben Farbe der entstandenen 8-Hydroxychinolin-Aluminium(III)-Verbindung in der Chloroformlösung gemessen wird.

REFERENCES

[1] C. H. Craft and G. R. Makepeace, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945) 206.
[2] W. B. Fortune and M. G. Mellon, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10 (1938) 60.
[3] C. H. R. Gentry and L. G. Sherrington, *Analyst*, 71 (1946) 432.
[4] T. Moeller, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15 (1943) 346.
[5] M. L. Moss and M. G. Mellon, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14 (1942) 862.
[6] T. D. Parks, H. O. Johnson, and L. Lykken, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 148.
[7] T. D. Parks and L. Lykken, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 1102.
[8] E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, pp. 121-123, New York, Interscience Publishers, Inc., 1944.
[9] L. G. Saywell and B. B. Cunningham, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9 (1937) 67.
[10] F. D. Snell and C. T. Snell, *Colorimetric Methods of Analysis*, pp. 254-255, Vol. 2, Third Ed., New York, D. Van Nostrand Co., Inc., 1949.
[11] H. W. Swank and M. G. Mellon, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10 (1938) 7.
[12] F. J. Welcher, *Organic Analytical Reagents*, pp. 355-359, Vol. 4, New York, D. Van Nostrand Co., Inc., 1948.
[13] J. T. Woods and M. G. Mellon, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13 (1941) 551.
[14] J. H. Yoe and W. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 2395.

Received August 22nd, 1951

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF VANADIUM BASED ON THE ABSORPTION PROPERTIES OF THE BLUE VANADYL ION

by

RAFAEL SANTINI, JR.*, J. F. HAZEL AND WALLACE M. McNABB

Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania (U.S.A.)

During an investigation of the properties of colloidal vanadic acid prepared from ammonium metavanadate by ion exchange[1] a spectrophotometric method for the semi-micro determination of vanadium has been developed which depends on the absorption properties of the blue vanadyl ion. The method has the advantage of being rapid, simple and accurate. The concentration limits have been located and the effects of small amounts of ferrous, chromic and uranyl ions on the determination have been studied.

Preparations of Vanadyl Solutions. Solutions of sodium vanadate were acidified with sulfuric acid and the vanadium reduced to the vanadyl state with sulfur dioxide. The sulfur dioxide was expelled by boiling. The solutions were standardized by titration with standard permanganate as described by HILLEBRAND AND LUNDELL[2].

Instrumentation. A Beckman Model DU spectrophotometer employing standardized corex cells was used. The cells were cleaned with distilled water and spectroscopically pure methanol each time the solution was changed. Aliquot portions of a standard vanadyl sulfate solution were used for the spectrophotometric measurements.

A complete absorption spectrum in the visible region is shown in Figure I for the blue vanadyl ion in approximately 1.8 N sulfuric acid solution. Examination of the curve indicates that the greatest absorptancy occurred in the vicinity of 760 mμ. A plot of concentration of vanadium vs. optical density at this wave length, 760 mμ, is given in Figure II. The straight line indicates that Beer's Law is obeyed, for concentration of vanadium ranging from 0.5 mg to 3.0 mg per ml.

---

* This paper is based on a portion of the dissertation by RAFAEL SANTINI, Jr. presented to the faculty of the Graduate School of the University of Pennsylvania in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.

References p. 372.

RESULTS

The first experiments consisted of a comparison of the spectrophotometric method with the volumetric method of HILLEBRAND AND LUNDELL. The results in Table I indicate that the instrumental method gives satisfactory accuracy in the concentration range conforming to Beer's Law.

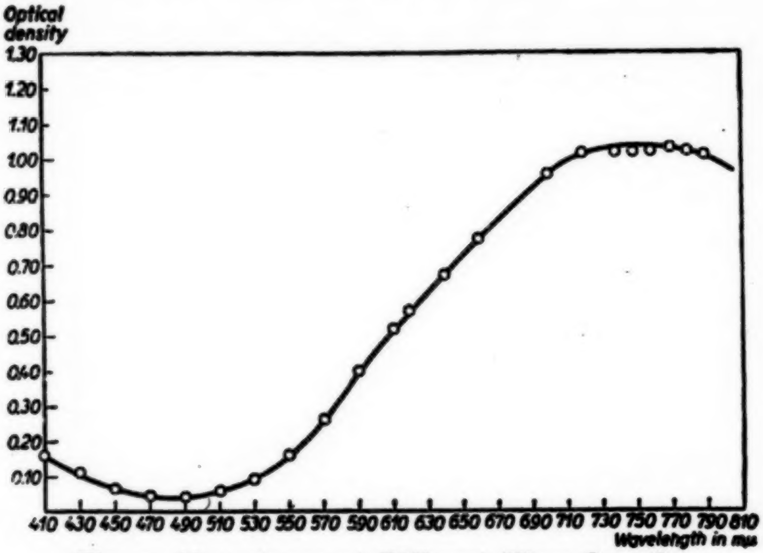


Fig. 1. Absorptancy at Different Wave Lengths

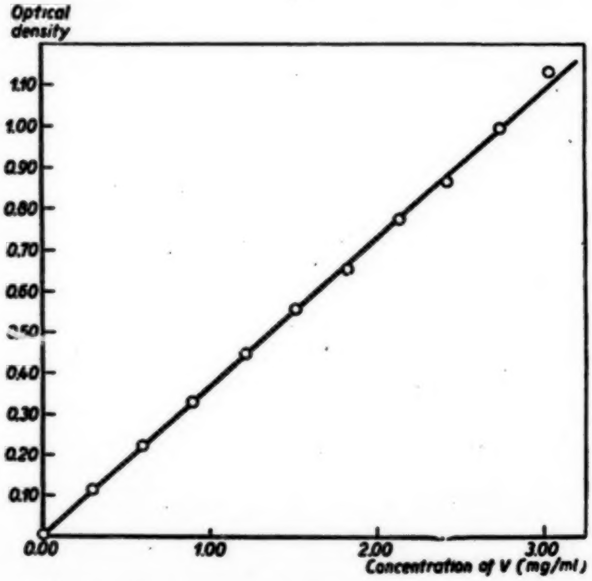


Fig. 2. Optical Density at Different Concentrations

References p. 372.

TABLE I

COMPARISON OF VOLUMETRIC METHOD AND SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

Titration Method	Spectrophotometric Method	Error
vanadium mg/ml	Vanadium mg/ml	%
2.65	2.62	—1.10
2.82	2.79	—1.10
3.18	3.15	—0.94
4.50	4.54	+0.89
0.974	0.976	+0.21
0.303	0.304	+0.33
0.733	0.726	—0.95
1.02	1.01	—1.00

In the application of the colorimetric procedure to the analysis of vanadium pentoxide sols, the latter were acidified and reduced with sulfur dioxide. It was found that the presence of sulfur dioxide did not interfere with the accuracy of the determination but, owing to the disagreeable odor it was found advisable to boil the solution a few minutes following the reduction. The blue color was found to be stable over a period of three days in 10 *N* sulfuric acid. One normal hydrochloric acid had no effect but nitric acid and phosphoric acid caused a change in the color of the solutions.

Effects of ferrous, chromic and Uranyl ions. Colorimetric determinations were made of the vanadium content of standard solutions of vanadyl ion containing small amounts of ferrous, chromic and vanadyl ions. The results are given in Tables II-IV. No marked interference due to these ions was found when they were present within the limits shown.

TABLE II

RESULTS IN THE PRESENCE OF FERROUS IONS

Iron added mg/ml	Vanadium found mg/ml	Error %
0.00	2.24	0.00
0.13	2.26	+0.89
0.41	2.26	+0.89
1.11	2.27	+1.34
1.32	2.27	+1.34
1.63	2.27	+1.34
1.83	2.26	+0.89

References p. 372.

TABLE III

RESULTS IN THE PRESENCE OF CHROMIC IONS

Chromium added mg/ml	Vanadium found mg/ml	Error %
0.00	3.07	0.00
0.234	3.07	0.00
0.574	3.07	0.00
0.758	3.07	0.00
1.174	3.04	—1.00
1.671	3.04	—1.00

TABLE IV

RESULTS IN THE PRESENCE OF FERROUS, CHROMIC AND URANYL IONS

Chromium added mg/ml	Iron added mg/ml	Uranium added mg/ml	Vanadium found mg/ml	Error %
0.00	0.00	0.00	2.29	—
0.00	0.924	0.00	2.29	0.00
1.134	0.00	0.00	2.27	—0.87
0.866	0.591	0.00	2.27	—0.87
1.567	0.943	0.00	2.29	0.00
1.396	0.833	0.736	2.26	—1.30
0.744	0.663	0.397	2.27	—0.87

SUMMARY

The spectrophotometer has been applied to the colorimetric determination of vanadium on the semi-micro scale by employing the absorption properties of the blue vanadyl ion. Vanadate solutions are acidified and reduced with sulfur dioxide to the vanadyl state. The blue color is stable in sulfuric acid up to 10 *N* and in hydrochloric acid less than 1 *N*. The color is not stable in nitric or phosphoric acid. Small amounts of ferrous, chromic and uranyl ions do not interfere. The method is rapid and the accuracy is good in the concentration range 0.5 to 3.0 mg of vanadium per ml.

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent un semi-micro dosage colorimétrique du vanadium, sous forme de sel de vanadyle bleu, en utilisant un spectrophotomètre. Les solutions de vanadate sont acidifiées et réduites en sel de vanadyle, au moyen d'anhydride sulfureux. La coloration est stable dans l'acide sulfurique (jusqu'à 10 *N*) et dans l'acide chlorhydrique (jusqu'à *N*); elle n'est pas stable dans l'acide nitrique ou dans l'acide phosphorique. Des petites quantités d'ions ferreux, chromique et uranyle ne gènent pas. La méthode est rapide et la précision est bonne pour des concentrations allant de 0.5 à 3.0 mg par ml.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser schlagen eine kolorimetrische Semimikro-Bestimmung des Vanadiums in Form des blauen Vanadyl-Ions mit Hilfe des Spektrophotometers vor. Die Vanadat-Lösungen werden angesäuert und mit Hilfe von Schwefeldioxyd zum Vanadylsalz reduziert. Die Farbe ist beständig in Schwefelsäure (bis 10 *N*) und in Salzsäure (bis *N*); in Salpetersäure und in Phosphorsäure ist sie nicht beständig. Kleine Mengen von Ferro-, Chromi- und Uranyl-Ionen stören nicht. Die Methode ist rasch und die Genauigkeit gut im Konzentrationsbereich von 0.5 bis 3.0 mg Vanadium pro ml.

REFERENCES

[1] DEVLIN, MCNABB AND HAZEL, *J. Franklin Institute*, 248 (1949) 251.
[2] HILLEBRAND AND LUNDELL, *Applied Inorganic Analysis*, p. 359, John Wiley and Sons, Inc., New York (1929).

Received September 3rd, 1951

ELECTROMETRIC TITRATION OF CHLORIDE. AN IMPROVED FORM OF END-POINT HALF-CELL CONTAINING A HYDROGEN: SILVER EXCHANGE RESIN

by

R. R. GOODALL AND N. MELLOR

Imperial Chemical Industries Ltd., Dyestuffs Division, Manchester (England)

INTRODUCTION

When a chloride solution is titrated with silver nitrate, the potential due to silver ion (measured by a silver electrode) changes rapidly on approaching the end-point, which almost invariably occurs at 275 mV with respect to a saturated calomel electrode. In the well-known end-point cell the test solution is titrated with silver nitrate until the potential of a silver electrode in the solution becomes equal to that of a reference half-cell of potential 275 mV. It is immaterial how this latter potential is produced. The original "bottled end-point"[1] comprised an H-bridge and silver wire immersed in an aqueous solution containing one drop of $N/10$ silver nitrate solution. However, a weakness of this apparatus is that when chloride ions eventually diffuse across the H-bridge into the bottle, the silver ion concentration is considerably diminished, owing to deposition of silver chloride. Consequently, the potential of the silver reference electrode alters significantly after being in service for a few days.

Carefully designed salt-bridges, using ground-glass joints, reduce the rate at which contamination occurs, but at the same time they increase the electrical resistance of the assembly to such an extent that a very sensitive galvanometer or an electronic voltmeter is required to determine the potential differences. Although it is possible to avoid contamination by changing the bridge electrolyte and the silver reference electrolyte very frequently, the introduction of an electrode of higher stability (requiring a minimum of care and maintenance) is very desirable from the point of view of the routine worker.

The behaviour of a quinhydrone-buffer reference half-cell had already been examined, but this did not exhibit a sufficiently long period of stability to justify the increased complexity of preparation in comparison with the original half-cell[1]

Cation-exchange resins are now readily available, and it was of interest to investigate whether the silver form of one of these resins would be useful for preparation of stable half-cells. For this purpose, it would be necessary that (a) the exchange isotherm between the hydrogen form of such a resin and silver ions should include points at which the ionic concentration of dissolved silver would be of the same order as required for an end-point half-cell, and (b) the chosen system should have sufficient silver on the solid resin phase to act as a reserve for the ionic silver concentration in the event of the latter being momentarily reduced by adventitious entry of chloride.

EXPERIMENTAL

In preliminary experiments, 2 g of Dowex 50 resin (in the hydrogen form) were stirred with 50 ml of distilled water and the e.m.f. of a silver wire inserted in the slurry was measured against a saturated calomel electrode, using a potassium sulphate salt bridge. When the slurry was titrated dropwise with *N*/10 silver nitrate solution, using mechanical stirring, the e.m.f. of the wire rose slowly; after 1.3 ml had been added, the e.m.f. was 303 mV and was constant during stirring for 10 minutes. 0.25 ml *M*/10 sodium chloride solution was added; the e.m.f. dropped to 170 mV, but after stirring for 3 minutes it rose again to 297 mV.

For general purposes, it was desirable to use a British resin equivalent to Dowex. About 30 g of Zeocarb 225 (hydrogen form), suspended in 100 ml of distilled water, was therefore titrated with *N*/10 silver nitrate until the observed potential of the solution was 258 mV. During this titration the pH fell from approximately 6 to 2. Only about 1 % of the total exchange capacity of the resin was taken up by the silver ions, so that the resin remained predominantly in the acid form. The equilibrium can be expressed as:

$$H_R + Ag_S^+ \rightleftharpoons H_S^+ + Ag_R \quad \text{(where } R = \text{resin and } S = \text{solution)}$$

This was illustrated by the fact that when 1.8 ml of *N* nitric acid solution was added to the above slurry (e.m.f. 258 mV), the pH fell to 1.3 and the silver potential rose to 282 mV. The aqueous phase containing the silver and hydrogen ions was removed, the resin was washed by decantation, then suspended in 100 ml distilled water. The observed steady potential was 242 mV and the pH was 3.5. 3 ml of *N* nitric acid was then added; the potential rose to 277 mV and the pH fell to 1.5. Thus although relatively large changes in pH significantly affect the silver potential, the small changes of pH likely to arise by diffusion etc., in a half-cell under routine use, would be without measurable influence.

Attempts to utilise a fully exchanged resin (giving e.m.f. 383 mV in distilled water) by the following treatments were unsuccessful. Sodium acetate solution (pH 9), dilute ammonium hydroxide or *N*/10 sodium hydroxide solution were added to an aqueous slurry of the resin, but the potential could not be reduced sufficiently without losing most of the silver reserve, either as the ammonium complex or as the insoluble silver oxide.

Distribution Isotherm of Silver Ions between Zeocarb 225 and Water

29 g of the damp resin previously activated with 1500 ml of 2*N* hydrochloric

acid solution, and washed free from chloride, were added to 50 ml of distilled water. The mixture was stirred mechanically and titrated with a *N*/10 solution of silver nitrate. After each 0.3 ml addition the silver potential became steady in less than 5 minutes. The titration was continued until the e.m.f. had reached 292 mV.

The concentration of silver ion (equivs./L) in solution at each stage was then calculated from the observed potential according to the formula[2]:

$$\mathrm{p}\,[\mathrm{Ag}^+] = \frac{0.548 - \mathrm{E\ (obs.)}}{0.059}, \text{ where } \mathrm{p}\,[\mathrm{Ag}^+] = -\log.\,[\mathrm{Ag}^+],\ \mathrm{E} = \text{e.m.f. (volts)}$$

The equivalents of silver in 50 ml of the liquid are noted in Table 1, column 3. The equivalents of silver sorbed on the resin were calculated as the difference between the silver added and the silver remaining in solution (Table 1, column 4).

TABLE I

CALCULATION OF SILVER DISTRIBUTION ISOTHERM BETWEEN WATER AND ZEOCARB 225 RESIN

Total silver added (equivs. × 10^{-5})	Observed e.m.f. (mV)	Silver remaining in 50 ml solution (equivs. × 10^{-5})	Silver sorbed on 29 g of resin (equivs. × 10^{-5})
3.0	225	0.0170	2.98
6.0	234	0.0240	5.98
9.5	245	0.0370	9.46
12.5	254	0.0524	12.45
16.3	262	0.0723	16.23
19.8	269	0.0953	19.71
23.0	273	0.1094	22.89
26.0	283	0.1654	25.83
29.0	287	0.1900	28.81
32.0	291	0.2180	31.78

It was evident from Table 1 that the distribution of the silver was mainly in favour of the resin, so that if a freshly prepared resin was titrated to the 275 mV level and then introduced into an end-point half-cell, silver ions lost from the aqueous phase, (*e.g.* by precipitation as silver chloride) would be replaced by fresh silver ions released by the resin. Furthermore the anticipated loss of silver would be only a small fraction of the total available silver, so that the nett change in concentration of silver ions in the solution would be small.

Preparation of the Half-Cell

Special reagents required

1. Prepared resin slurry. Slurry 50 g Zeocarb 225 (Permutit Co. Ltd.) with water, and transfer quantitatively to a glass chromatogram tube 30 cm x 2.5

cm having a cotton wool filter pad and glass tap at the lower end. Make a mixture of 250 ml conc. HCl and 1000 ml water, and pass it slowly through the column over a period of 3 h. The top of the column must always be covered with liquid to prevent entry of air and consequent formation of channels. When all but the last few ml of acid has entered at the top of the column, commence washing continuously with water at a rate of approximately 6 ml per min. Continue washing, using several litres of water, until 5 ml of the percolate give only a faint turbidity with $AgNO_3$ solution.

Transfer the resin to a 250 ml beaker and suspend it in 100 ml water. Insert a cleaned silver wire (see special apparatus 1 for method of cleaning) and a potassium sulphate bridge leading to a saturated calomel electrode. Stir the suspension rapidly and titrate slowly with $N/10$ $AgNO_3$. When 3 ml has been added, measure the e.m.f. of the combination, allowing 5 min if necessary for it to become constant. Add further 0.3 ml increments of the $AgNO_3$ solution determining the e.m.f. after each addition, until a steady potential of 280 ± 2 mV is reached. Remove the electrode and salt bridge, and transfer the contents of the beaker to an amber-coloured bottle.

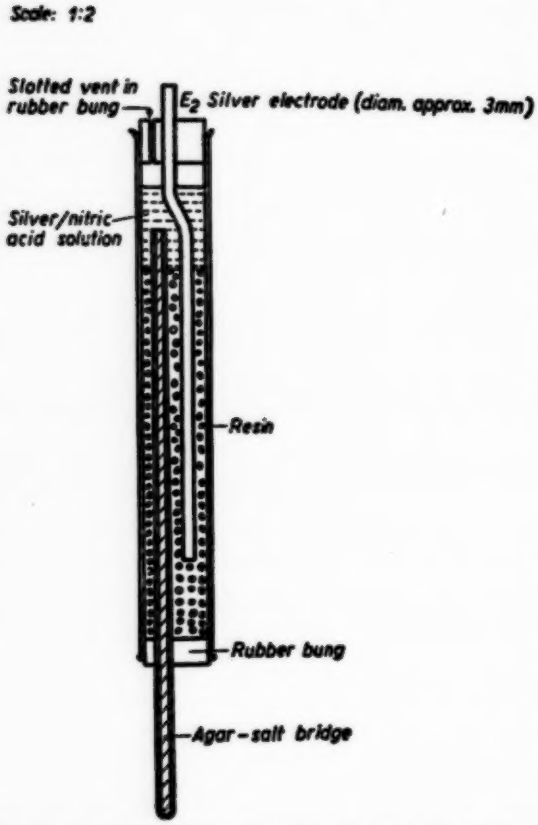

Scale: 1:2
Slotted vent in rubber bung
E_2 Silver electrode (diam. approx. 3mm)
Silver/nitric acid solution
Resin
Rubber bung
Agar-salt bridge

Fig. 1. Details of reference half-cell for chloride titration

2. Silver solution. Add 1.35 ml $1.5M$ HNO_3 and 0.05 ml $N/10$ $AgNO_3$ to 200 ml water. This solution must be freshly prepared.

3. Agar gel. Allow 6 g agar to swell overnight in water, then dissolve in 100 ml of water by warming in a 4 oz. bottle on a water bath. Dissolve 12 g K_2SO_4 A.R. in the liquid and close the bottle with a rubber stopper.

Special apparatus required

1. End-point half-cell (see Fig. 1). Constrict the lower end of a glass tube 14 cm long and 3 mm bore to 1 mm by heating in a Bunsen flame. Fill the tube with hot molten agar gel (special reagent 3) by suction, and cool rapidly until solidification takes place. This is the salt bridge, which has a lower resistance than those made with filter paper plugs. Insert the salt bridge into a rubber

bung and attach the bung to the lower end of a glass tube obtained by cutting off the rounded end from a hard glass test tube. Fill the tube with prepared resin slurry (special reagent 1) to the level shown. Clean a silver rod by allowing it to gas gently in a warm aqueous solution prepared by mixing 2 ml $N/2$ $NaNO_2$, 5 ml $1.5M$ HNO_3, and 15 ml water. Cut a narrow V-shaped slot in the side of a rubber bung, insert the silver rod through the bung, and place the whole in position.

The complete half-cell must always be kept upright, and when not in use stored inside an amber-coloured bottle with the exposed tip of the salt bridge under saturated K_2SO_4 solution. The liquid level inside the cell gradually falls and must be topped up with silver solution (special reagent 2) so that the top of the salt bridge is never uncovered. It is important that the salt bridge should not terminate in the bed of resin, for this will produce a further potential difference.

2. Electrical apparatus as shown in Fig. 2. Clean the silver electrode as described under the end-point half-cell. The 25,000 ohm resistance, which limits the current flowing during the early part of the titration, is shorted out by the tumbler switch when the galvanometer deflections become small, *i.e.* about 1 ml before the end of the titration.

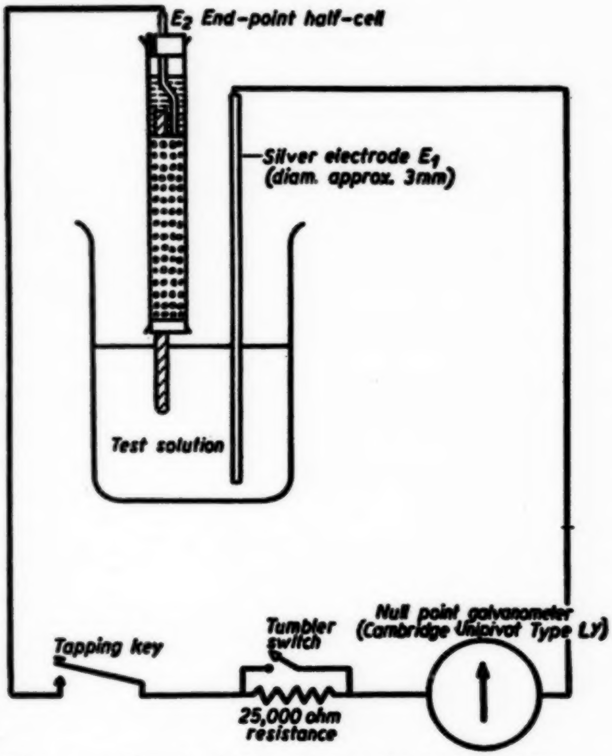

E_2 End-point half-cell
Silver electrode E_1 (diam. approx. 3mm)
Test solution
Tapping key
Tumbler switch
Null point galvanometer (Cambridge Unipivot Type LY)
25,000 ohm resistance

Fig. 2. Circuit and components for titration of chloride by end-point cell

Life of the Half-Cell

Half-cells constructed as described above have been in use for all the routine chloride titrations in the laboratories during the past year. The permissible limits for these cells are 275 ± 10 mV. The e.m.f. slowly declines at a rate depending on the frequency of use. For example, one cell used for titrations daily over a period, and untouched except for "topping-up" the liquid level, showed a decline from 280 — 268 mV after two months. Half-cells in less frequent use have declined more slowly. It is desirable to check half-cells in routine use, every fortnight, and this can be done most conveniently by comparison against a saturated calomel electrode using a liquid junction of saturated potassium sulphate solution. Discarded resin can be accumulated for subsequent reactivation with silver nitrate.

SUMMARY

An end-point half-cell suitable for use in chloride titrations has been prepared by dipping a silver rod into an aqueous suspension of a cation-exchange resin, partly converted to the silver form. Such a half-cell has a considerable reserve capacity for maintaining silver ion concentration at the required level, and therefore has a long useful life in routine operation.

RÉSUMÉ

Un dispositif est proposé pour le dosage des chlorures. Une baguette d'argent plonge dans une suspension aqueuse d'une résine, échangeur de cations. Cette cellule a une capacité de réserve considérable permettant de maintenir une certaine concentration en ions argent; elle convient pour des dosages en séries.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Bestimmung des Endpunktes bei der Titration von Chloriden wird die Anwendung eines Silberstabes empfohlen, welcher in eine wässrige Suspension eines Harz-Kationenaustauschers taucht; dieser muss bereits teilweise in die „Silber-Form" übergeführt sein. Die so erhaltene Halbzelle hat eine bedeutende Reservekapazität, wodurch die Silberionenkonzentration auf einer bestimmten Höhe gehalten werden kann; sie eignet sich daher für Reihenbestimmungen.

REFERENCES

[1] T. Callan and S. Horrobin, *J. Soc. Chem. Ind.*, 47 (1928) 329T.
[2] I. M. Kolthoff and N. H. Furman, *Potentiometric Titrations* 2nd Edition, 1931.

Received October 10th, 1951

THE EFFECT OF IONIC STRENGTH ON POLAROGRAPHIC HALF-WAVE POTENTIALS OF THE ANODIC WAVES OF THE ARSENITE AND ANTIMONITE IONS

by

S. VIVARELLI

Institute of Analytical Chemistry of the University, Florence (Italia)

Although the influence of ionic strength on polarographic half-wave potentials has been recognized for a long time by many authors and is also evident from the mathematic expression of the half-wave potential itself, little attention has been paid till now to the question and very few are the experimental data on the matter.

LINGANE[1] and DEFORD AND ANDERSEN[2] have written somewhat diffusely on this subject, supporting their opinion with an ample experimental part.

Treating of the thermodynamic significance of polarographic half-wave potentials of simple metal ions and discussing the equation

$$E^{\frac{1}{2}} = E^\circ_a - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_a K k}{f_s} \qquad \text{(I)}$$

LINGANE says that, since the activity coefficient, f_s, decreases with an increase of ionic strength, it is to be expected from (I) that a shift of the half-wave potential to more negative values will occur when the concentration of supporting electrolyte increases. The shifts observed by the author, who studied several simple ions, confirm his supposition although the field of ionic strength studied was rather narrow.

DE FORD AND ANDERSEN, experimenting on Cd^{+2} ion, at concentrations varying from 0.01 to 12 M in nitrates, found very important changes in the half-wave potential, differing, according to the various electrolytes, not only in the absolute value but also in the direction, because the potential is shifted to more positive values by some electrolytes, to more negative by others.

According to KOLTHOFF AND LINGANE[3] in the case of reduction or oxidation of complex metal ions from one oxidation state to another, the half-wave potential will be given by:

$$E^{\frac{1}{2}} = E^\circ - \frac{0.0591}{a} \log \frac{f_{\text{red}} \cdot k_{\text{ox}}}{f_{\text{ox}} \cdot k_{\text{red}}} - \frac{p}{a} 0.0591 \log C_x \qquad \text{(II)}$$

(where f_{red} and f_{ox} are the activity coefficients of the complex ion in the lower and higher oxidation state; k_{ox} and k_{red} are the diffusion current constants $k = \frac{i_d}{C}$; C_x is the concentration of the complex-forming substance; p is the number of moles of complex-forming substance per mole of complex ion in the valency change; a is the number of electrons which come into play in the oxidation-reduction reaction, and $E°$ is the standard potential of the reaction itself).

However, the relation (II) will be strictly valid only when the electrode reaction is reversible; otherwise polarisation effects other than concentration polarisation come into play.

In the studied cases, *i.e.* in the anodic oxidation waves of the arsenite and antimonite ions respectively to arsenate and antimoniate, the half-wave potential is constant and independent of the concentrations in antimonite and arsenite. This fact might lead one to suppose that the two electrode reactions are to be considered as reversible.

The fact that the plots of $E_{d.e.}$ versus $\log i/(i_d-i)$ yield straight lines would lead one to the same conclusion. However, while the slope for the anodic wave of arsenite varies from 0.031 to 0.033 V in good agreement with the theoretical 0.0295, the slope of the oxidation wave of antimonite varies between 0.050 and 0.060 V, quite far from the foreseen 0.0295.

As a consequence of this fact the oxidation process of antimonite to antimoniate might be considered as irreversible.

In every case it is evident that, in the equation which gives the half-wave potential for ions of this type, the following term will have to be taken into consideration:

$$-0.0295 \log \frac{f_{MO_3^-} \cdot D^{\frac{1}{2}}_{MO_2^-}}{f_{MO_2^-} \cdot D^{\frac{1}{2}}_{MO_3^-}} \qquad \text{(III)}$$

The term (in which the diffusion current constants, *k*, have been replaced by the square roots of the diffusion coefficients) will be strongly influenced by the ionic strength of the solution, since both the activity and the diffusion coefficients of the ions depend on it.

In order to obtain the best reproducibility and precision, the measurements were made using the following technique.

In order to eliminate the galvanometric hysteresis which seemed to have a remarkable influence on the measurements, two polarograms were recorded for every wave, *i.e.* the first starting from the more positive potentials towards the more negative and the second starting from the more negative. The average between the two was taken as the half-wave potential. The operations were carried out in thermostat at 25° C ± 0.1° C and always after that the solution to be examinated was purged from all the dissolved oxygen. The reference electrode — a saturated calomel electrode — was compared every time to another standard electrode. The contact with the solution was established by means of a salt bridge and a porous porcelain disc. The residual current for every supporting solution was determined in order to make the proper correction. The correction for the potential drop across the galvanometer and shunt resistors was made in every case. The used capillaries were frequently standardized; the drop time was of the order of 3.3 second, but it was always calculated on the polarogram, near to the half-wave potential. The value of m was of the order of 1.36 mg/sec. No correction was made for the iR drop value, because the resistance of the cell was measured in about 500 ohms and this would lead, with the recorded currents (0.5-2 μA), to differences in every case smaller than 1 mV. The titre of the arsenite and antimonite solutions was controlled frequently. All the experiments were carried out in 0.1 N sodium hydroxide solution and in the presence (0.3 ml per 100 ml of solution) of 1 % thymolphthalein, in order to eliminate the maximum of current which is present, also at concentrations about 2 — $3 \cdot 10^{-4}$ M in As or Sb, at the beginning of the foresaid anodic waves.

In order to make the desired changes of ionic strength various electrolytes were needed, the titres and additions of which were carefully controlled. Under these conditions accurate and well-reproducible results are guaranteed. Repeated controls gave the value of ± 2 mV for the deviation from the average of various measurements.

The experimental results are shown in Table 1 and Fig. 1 and 2, in which σ is the ionic strength.

The changes in half-wave potentials are to be attributed only to the changes in the concentration and kind of the indifferent electrolyte added, because the concentration of sodium hydroxide, to which is due the shift of 0.0591 V per unity of log C_{OH^-}, according to the reaction

$$MO_2^- + 2OH^- \rightleftarrows MO_3^- + H_2O + 2e \qquad \text{(IV)}$$

was kept always rigorously constant.

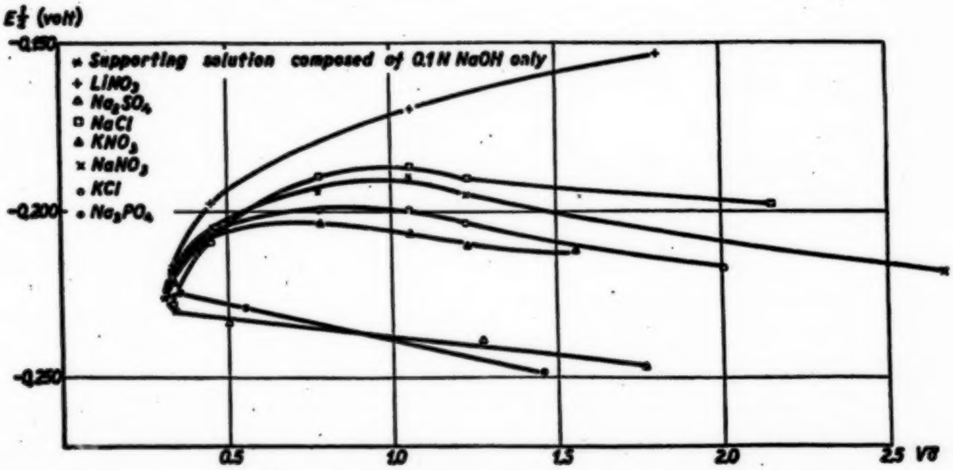


Fig. 1. Half-wave potential of the arsenite ion in various supporting electrolytes as a function of the square root of the ionic strength

References p. 386.

TABLE I

$E_{\frac{1}{2}}$ SbO_2^-	Indifferent electrolyte	$\sqrt{\sigma}$	$E_{\frac{1}{2}}$ AsO_2^-
-0.369	—	0.316	-0.226
-0.369	$LiNO_3$	0.332	-0.217
-0.366	,,	0.447	-0.198
-0.346	,,	1.05	-0.170
-0.321	,,	1.79	-0.153
-0.368	$NaNO_3$	0.332	-0.219
-0.367	,,	0.447	-0.205
—	,,	0.775	-0.195
-0.364	,,	1.05	-0.190
—	,,	1.225	-0.195
-0.388	,,	2.57	-0.218
-0.370	KNO_3	0.332	-0.222
-0.371	,,	0.447	-0.207
—	,,	0.775	-0.204
-0.383	,,	1.05	-0.207
—	,,	1.225	-0.210
-0.391	,,	1.45	-0.212
-0.368	NaCl	0.332	-0.228
-0.370	,,	0.447	-0.209
—	,,	0.775	-0.190
-0.370	,,	1.05	-0.187
—	,,	1.225	-0.190
-0.371	,,	2.145	-0.198
-0.369	KCl	0.332	-0.221
-0.372	,,	0.447	-0.206
—	,,	0.775	-0.200
-0.390	,,	1.05	-0.200
—	,,	1.225	-0.204
-0.409	,,	1.90	-0.217
-0.371	Na_2SO_4	0.340	-0.230
-0.377	,,	0.500	-0.233
-0.402	,,	1.265	-0.239
-0.415	,,	1.76	-0.246
-0.367	Na_3PO_4	0.347	-0.225
-0.374	,,	0.548	-0.229
-0.400	,,	1.45	-0.248

The fact that additions of homo-ionic electrolytes, for example $LiNO_3$ and KNO_3, cause shifts often in opposite direction and always of very different size is proof against the forming of complexes with the arsenite and antimonite ions, and this fact is also likely.

The experimental changes in the half-wave potentials are hence to be attributed to the term (III) from which may be deduced that a decrease of $f_{\mathrm{MO}_2^-}$ and of $D^{\frac{1}{2}}_{\mathrm{MO}_3^-}$ will shift the potentials to more negative values, while a decrease in the coefficients of the numerator will cause a shift to more positive values.

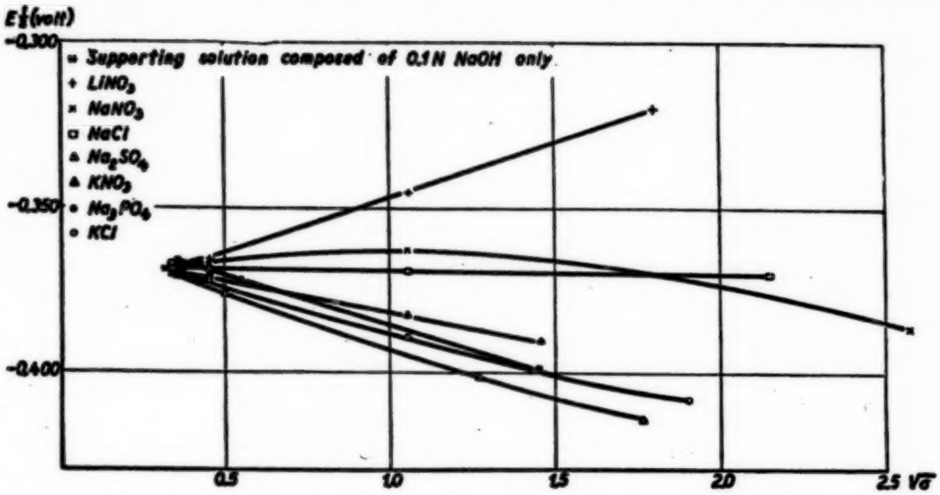


Fig. 2. Half-wave potential of the antimonite ion in various supporting electrolytes as a function of the square root of the ionic strength

The application of the well-known Ilkovìc equation

$$I_d = n\,605\,C\,m^{2/3}\,t^{1/6}\,D^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(V)}$$

enables one to calculate the diffusion coefficient of the ion taken into consideration, when the values of *n*, of the diffusion current, of the concentration of the electro-reducible or oxidable substance, and of *m* and *t* of the dropping electrode are known.

Ilkovìc[4] first, then Kolthoff and Lingane[5], compared the experimental values of $k = \frac{i_d}{C}$ and those obtained by means of this equation in which *D* was deduced by means of the Nernst's equation:

$$D_i^{\circ} = 2.67 \cdot 10^{-7}\,\lambda_i^{\circ}/z_i \qquad \text{(VI)}$$

It will be noted that this relation gives the value of the diffusion coefficient at infinite dilution: however the experimental values are in good agreement, according to the quoted authors, with the values obtained by (V) when the measurements are made at concentrations not superior to 0.1 *N* in supporting electrolyte. The average deviation is about ± 3 %.

In the literature reliable data for a similar comparison, for the arsenite and antimonite ions, are not to be found; moreover the possibility of the comparison

References p. 386.

no longer exists, as it has been said before, above the concentration range of 0.1 N in indifferent electrolyte, owing to the effect of the interionic forces on the diffusion coefficient of the electro-oxidable ion. This effect cannot be calculated on the basis of the present incomplete knowledge of the problem.

TABLE II

Indifferent electrolyte	$\sqrt{\sigma}$	$I_d/Cm^{2/3}t^{1/6}$		$D 10^5$	
		SbO_2^-	AsO_2^-	SbO_2^-	AsO_2^-
—	0.316	2.93	3.18	0.59	0.69
$LiNO_3$	0.332	2.91	3.21	0.58	0.70
,,	0.447	2.91	3.20	0.58	0.70
,,	1.05	2.63	2.81	0.47	0.54
,,	1.79	2.35	2.42	0.38	0.40
$NaNO_3$	0.332	2.91	3.17	0.58	0.69
,,	0.447	2.89	3.11	0.57	0.66
,,	1.05	2.69	2.98	0.49	0.61
,,	2.57	1.90	1.96	0.25	0.26
KNO_3	0.332	2.95	3.13	0.59	0.67
,,	0.447	2.94	3.02	0.59	0.62
,,	1.05	2.76	3.02	0.52	0.62
,,	1.45	2.63	2.96	0.47	0.60
NaCl	0.332	2.93	3.17	0.59	0.69
,,	0.447	2.92	3.11	0.58	0.66
,,	1.05	2.79	2.88	0.53	0.57
,,	2.145	2.17	2.33	0.32	0.37
KCl	0.332	2.95	3.17	0.59	0.69
,,	0.447	2.95	3.14	0.59	0.67
,,	1.05	2.91	3.14	0.58	0.67
,,	1.90	2.75	3.00	0.52	0.62
Na_2SO_4	0.340	2.95	3.15	0.59	0.68
,,	0.500	2.93	3.15	0.59	0.68
,,	1.265	2.64	2.84	0.48	0.55
,,	1.76	2.31	2.44	0.36	0.41
Na_3PO_4	0.347	2.92	3.17	0.58	0.69
,,	0.548	2.82	3.17	0.54	0.69
,,	1.45	2.37	2.76	0.38	0.52

Consequently all the data given in Table II were calculated by means of the ILKOVIC equation. These data demonstrate that the diffusion coefficients decrease, when ionic strength increases, to a different degree according to the various electrolytes. The decrease is not of great importance, as LINGANE AND KOLTHOFF[5] have already said, except for the higher values of the ionic strength.

Unfortunately it was impossible to measure with a similar criterion the diffusion coefficients of the arseniate and antimoniate ions, which are not reducible.

Moreover the activity coefficients of the two ions, both in the oxidized and in the reduced form, are not susceptible to independent experimental measurements, while the data by which these coefficients might be calculated are not known.

Every supposition on the individual weight of the single elements of term (III) would be therefore completely groundless, and the whole term consequently will have to be considered as the factor responsible for the experimental variations of the potential.

Observing the values of Table I we see that the sensitivity of the half-wave potentials to the changes of ionic strength is different with respect to the two oxidisable ions taken into consideration. While for the antimonite ion potential shifts are observable only when the concentration of the added electrolyte is 0.1 N or more, for the arsenite ion the same effect is perceived at much lower concentrations.

From Fig. 1 and 2 we can also see that, while for the antimonite ion the potential is generally shifted to more negative values, the contrary happens in the case of arsenite ion; for the higher ionic strengths, however, also in the case of that ion the curves bend again towards the more negative values of the potential.

Also the behaviour of the single indifferent electrolytes shows many singularities; for example in the case of $LiNO_3$, we see that the increase of ionic strength causes a constant shift of the potential, both for the antimonite and for the arsenite, towards more positive values.

While it is impossible to give any satisfactory explanation of these facts, yet from all the experimental data there springs a fact which may be useful in the field of polarographic techniques and which it is better to bring out, that is the possibility of utilisation of these potential shifts for the resolution of insufficiently separate waves.

The presence of high concentrations of KCl in the solution containing arsenite and antimonite causes, as has been seen before, a shift to more positive values for the wave of the first, and to more negative values for that of the second.

A similar effect had been already observed, in the case of these ions, in a previous work with COZZI[6] dealing with the polarographic determination of As and Sb as tartrate complexes in alkaline solution, in which case the separation between the two waves is favoured by a high concentration in free alkali. Most probably, in this case, the favourable effect is caused by the

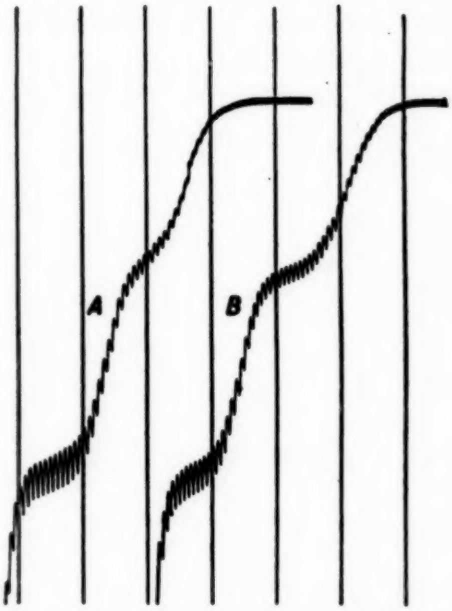


Fig. 3. Effect of the addition of KCl to the solution containing As and Sb as tartrate complexes (*cf.* Table III)

References p. 386.

large increase of the ionic strength owing to the presence of the excess of alkali.

Fig. 3 and the corresponding values given in Table III show the effect of the addition of KCl to the solution containing As and Sb as tartrate complexes.

It will be noted that, notwithstanding the uncertainty in the measures of polarogram A, the increase of the separation between the two waves seems to be in good agreement with that which can be deduced from the values of Table 1.

TABLE III

$C_{OH^-} = 2 \cdot 10^{-1}\ M$; $C_{C_4H_4O_6^{-2}} = 6.8 \cdot 10^{-3}\ M$; $C_{AsO_2^-} = 4.05 \cdot 10^{-4}\ M$; $C_{SbO_2^-} = 3.77 \cdot 10^{-4}\ M$;

Polarograms	C_{KCl}	$\mu A/Cm^{2/3}t^{1/6}$		$E_{\frac{1}{2}}$ (S.C.E.)	
		As	Sb	As	Sb
A	—	2.24	2.03	-0.222	-0.339
B	$1 \cdot 10^{0}\ M$	2.21	2.05	-0.230	-0.392

SUMMARY

The influence of ionic strength on the polarographic half-wave potentials of the arsenite and antimonite ions and on their diffusion coefficients has been experimentally studied.

On the basis of these results the factors responsible for changes in half-wave potentials have been discussed.

The possibility of practical utilisation of these potential shifts for the resolution of insufficiently separate waves has been noticed.

RÉSUMÉ

L'auteur a étudié l'influence de la force ionique sur les potentiels de demi-vague (E 1/2) et sur les coefficients de diffusion des ions arsénieux et antimonieux.

Sur la base de ces résultats, les facteurs responsables de ces changements ont été étudiés.

Il serait possible, grâce à ces modifications, d'obtenir des résultats, même avec des vagues trop rapprochées.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Einfluss der Ionenstärke auf die Halbwellen-Potentiale und die Diffusionskoeffizienten der Arsenit- und Antimonit-Ionen wurde experimentell untersucht.

Auf Grund der erhaltenen Resultate wurden die Faktoren, welche für Änderungen der Halbwellen-Potentiale verantwortlich sind erörtert.

Diese Potential-Verschiebungen könnten möglicherweise zur Auflösung von Wellen, welche nicht genügend weit auseinander liegen praktische Anwendung finden.

REFERENCES

[1] J. Lingane, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 2099.
[2] D. De Ford and D. L. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 3918.
[3] Kolthoff and Lingane, *Polarography*, Interscience Publishers, New York, 1946.
[4] Ilkovic, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 6 (1939) 61.
[5] Kolthoff and Lingane, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 825.
[6] Cozzi, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 215.

Received August 22nd, 1951

BOOK REVIEWS

Handbuch der analytischen Chemie, herausgegeben von W. **Fresenius und** G. **Jander**. — 3. Teil. Band VII a. Elemente der siebenten Hauptgruppe I. Wasserstoff (einschl. Wasser) Fluor. Librairie Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1950. XIII + 245 S., 86 Abbildungen. DM 38.—.

Un nouveau fascicule du remarquable ouvrage de **Fresenius et Jander** a paru, traitant de l'analyse quantitative de l'hydrogène, de l'eau et du fluor.

Comme pour les éléments précédents, les auteurs nous offrent une revue très complète des méthodes de dosage par des procédés physiques (diffusion, condensation, distillation, etc.), de procédés physico-chimiques (extraction, potentiométrie, polarographie, colorimétrie, etc.) et chimiques (volumétrie, gravimétrie). Les méthodes décrites se rapportent aux composés suivants:

hydrogène élémentaire
hydrogène combiné (combinaisons organiques et inorganiques)
deutérium
eau
oxyde de deutérium
fluor élémentaire
anion fluorhydrique.

Cette excellente publication est fort bien présentée, elle est illustrée de nombreuses figures et accompagnée d'intéressantes références bibliographiques. Nous ne pouvons que la recommander à tous les analystes.

Y. **Rusconi** (Genève)

Autoren-Namen als chemische Begriffe, **Kurt** G. **Wagner**, unter Mitarbeit von **Ludwig Reuschenbach**. Verlag Chemie, G.m.b.H., Weinheim-Bergstrasse, 1951, 264 Seiten, Gzl. DM. 14.80.

It is a pleasure to announce the appearance of this welcome "Nachschlagebuch". It will be a useful vade-mecum for workers in chemistry and related fields, who, when coming across a "named" reaction, theory, compound, etc., have to ask themselves: what does that stand for again ? For, very often the question will arise: what is the course of the reaction of X, what is the composition of Y-ester, what is postulated by the theory of Z ?

We owe a great debt to the authors for bringing this valuable collection together, and we pay a tribute to the great amount of labour which must have been involved in this compilation. It must have been no easy matter to decide about the material to be inserted or not. In his Preface, the author mentions some of these difficulties. It seems that he succeeded very well in avoiding the Scylla of inserting too many names (obsolete ones, or those of which the general acceptance is still unclear) and the Charybdis of omitting important names.

The contents are sub-divided into four groups: (a) theories, laws, rules, equations, numbers, constants; (b) methods, reactions, tests; (c) compounds, reagents, substances; (d) apparatus, equipment. The references are perhaps somewhat too much German-orientated, but, on the whole, it is the reviewer's opinion that the book will serve its purpose very suitably.

W. **Gaade** (Amsterdam)

Kwalitatieve Chemische Analyse, 3rd edition, by C. J. VAN NIEUWENBURG EN J. W. L. VAN LIGTEN, D. B. Centen's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam, 1951, 321 pages, Hfl. 12.50.

With the collaboration of Mr. VAN LIGTEN, Professor VAN NIEUWENBURG has prepared a new edition of his textbook on modern qualitative chemical analysis. We are indebted to the authors for this successful effort to present us with this result of their experience. This textbook has several outstanding qualities and will serve as a reliable guide to teachers and students as well as the staff of research and industrial laboratories by its direct, thorough and critical directions. The text is an enthusiastic tribute to the fundamental and revolutionary development of qualitative chemical analysis as a science and as a tool, and gives an ideal combination of several techniques, thus enabling the reader to choose the most effective line of approach for any case that may present itself.

This implies that the book is indispensable not only for college students but also for the scientific and industrial chemist.

In a general introduction the authors emphasize the importance of developing a correct style of working. The apparatus which is required is described in detail, and many valuable hints are included.

The theoretical principles of modern qualitative analysis are concisely reviewed and due attention is given to safety problems.

The reactions of cations and anions, including the less common elements, are followed by the description of the preliminary tests, several methods of systematic analysis and a chapter on qualitative analysis of organic substances.

The most characteristic and highly recommendable feature of the text is the application of the semi-micro as well as of the classical micro methods for identification purposes.

Several tables, a list of references and a register conclude the book which should be at the disposal of every laboratory. Let us hope therefore that the authors will find an opportunity of producing editions in other languages, so that their text may become available to all of our colleagues.

H. A. J. PIETERS (Geleen)

Papierchromatographie, Dr. FRIEDRICH CRAMER, Verlag Chemie, G.m.b.H., Weinheim/Bergstr., 1952; 81 Seiten mit 47 Abbildungen, kart. DM 9.80.

Après un bref rappel théorique, l'auteur expose de façon très détaillée l'appareillage et la technique de la chromatographie qualitative et quantitative, sur papier.

La 2ème partie de cet ouvrage traite de la chromatographie appliquée aux acides aminés, aux sucres (réducteurs et non réducteurs), à la purine, aux nucléosides, aux acides nucléiques, aux ptérines, phénols, vitamines, etc.

Cet opuscule se termine par de brèves données de chromatographie inorganique qualitative et quantitative.

Complété d'une bibliographie détaillée, cet ouvrage présente un intérêt réel pour qui désire s'initier à cette méthode d'analyse.

L. EPARS (Genève)

DOMAINES DE PRÉCIPITATION ET PRODUITS DE SOLUBILITÉ DE QUELQUES OXINATES ET MÉTHYLOXINATES MÉTALLIQUES

par

MARCEL BORREL ET RENÉ A. PÂRIS

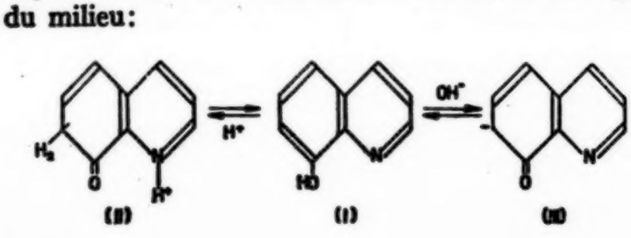
Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences et Laboratoire de Chimie Industrielle des Facultés Libres, Lyon (France)

Nous avons rassemblé dans deux articles de cette Revue[1,2] les résultats de notre étude thermogravimétrique d'un certain nombre de précipités obtenus avec la 8-hydroxyquinoléine (oxine) et la méthyl-2-hydroxy-8 quinoléine (α-méthyloxine).

Le présent Mémoire précise les domaines de précipitation de ces complexes, c'est-à-dire les domaines de pH dans lesquels ils apparaissent; les données de cette étude permettent en outre, de fixer l'ordre de grandeur des produits de solubilité de ces précipités dont la connaissance, pourtant si utile en chimie analytique, n'était jusqu'à présent que très fragmentaire.

On connaît déjà le tableau classique[4] indiquant les zones de pH de précipitation complète des oxinates, établi à la suite principalement des déterminations de GOTO[7] et de FLECK ET WARD[8]; ces auteurs pesaient les quantités d'oxinates obtenues à différents pH et en déduisaient ainsi le domaine où la précipitation est quantitative. Nous avons substitué à cette méthode d'investigation assez fastidieuse une technique déjà utilisée par LACROIX[9] dans le cas des oxinates de Al, Ga et In et qui consiste à suivre la variation du pH d'une solution contenant l'oxine et le cation métallique en fonction de l'addition de base (NaOH) ou d'acide (HCl); ce faisant, on observe attentivement la solution et on note les points d'apparition ou de disparition des précipités.

Rappelons d'abord que l'oxine est une substance amphotère dont la structure a fait l'objet de plusieurs travaux. A la suite de leurs études spectrales STONE ET FRIEDMAN[14], puis PHILLIPS ET MERRITT[10] admettent les équilibres suivants d'après le pH du milieu:



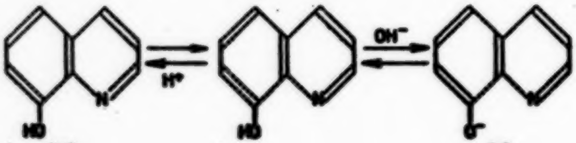
(II) (I) (III)

Bibliographie p. 399.

Cette représentation, en accord avec le comportement de l'oxine vis-à-vis de certains composés organiques tels que le diazométhane, fait apparaître une structure semi-quinonique. L'étude de la susceptibilité magnétique de l'oxine dans des solvants non polaires (pyridine, quinoléine etc. . . .) a conduit SEGUIN[13] aux mêmes conclusions.

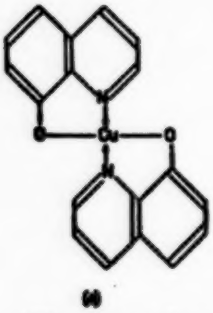
De plus, nous avons constaté que l'oxine en solution 0.1 *M* dans la soude 0.1 *N* prend une teinte rouge, virant au brun foncé, surtout à la lumière, ce qui cadrerait parfaitement avec l'ionisation en milieu alcalin suivant la structure (III).

Ces structures semi-quinoniques ne sont cependant pas décrites par LACROIX[9] qui admet les équilibres suivants entre l'oxine et les ions oxinium (IV) ou oxinate (V):

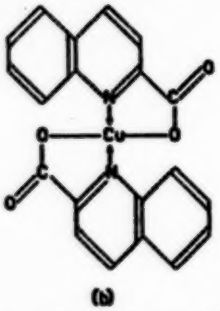


(IV) (V)

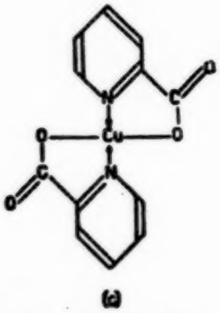
Il est difficile de départager ces conceptions sans doute d'égale valeur s'il intervient des équilibres de tautomérisation entre les diverses structures. Remarquons simplement que si les structures semi-quinoniques sont justifiées par les travaux rappelés ci-dessus, on peut considérer que l'ion oxinate (V) rend mieux compte de la formation des oxinates qu'on a l'habitude d'écrire sous forme de composés chélatés du type (2), par exemple analogue aux chélates obtenus avec les acides α-quinaldinique et picolonique (6 etc.).



(a)



(b)



(c)

Nous rappelerons encore que certains auteurs déjà signalés dans notre précédent Mémoire[2] ont introduit des substituants variés sur les noyaux de l'oxine pour rendre ce réactif analytique plus sélectif et nous avons nous-mêmes étudié plus spécialement l'α-méthyloxine à ce point de vue. Nous avons alors mis en évidence que les méthyloxinates sont moins stables à la chaleur et qu'ils coordonnent moins de molécules d'eau que les oxinates, ce qui peut s'interpréter par l'empêchement stérique dû au groupement méthyle voisin de l'azote.

Une étude comparative des conditions de précipitation des oxinates et des méthyloxinates métalliques, ainsi que de leurs produits de solubilité, impliquait

Bibliographie p. 399.

naturellement la connaissance des constantes d'ionisation des réactifs. Celles-ci ayant déjà été déterminées par plusieurs auteurs, nous nous sommes contentés de tracer quelques courbes de vérification confirmant dans l'ensemble les données antérieures.

Techniques expérimentales et produits utilisés

Nous avons utilisé l'oxine R.P. et la méthyloxine B.D.H. que nous avions recristallisées dans l'alcool et dont la purification était complétée par entraînement à la vapeur d'eau au point isoélectrique. Les constantes physiques étaient alors conformes aux indications de la littérature. Pour tous les essais ces réactifs étaient dissous dans HCl *N*, puis par dilution on obtenait une solution 0.1 *M* dans HCl 0.2 *N*. Les solutions de cations utilisées étaient choisies 0.05 *M* pour les cations bivalents et 0.033 *M* pour les trivalents. On les obtenait généralement par dissolution du sulfate métallique R.P. recristallisé.

Les courbes de pH étaient tracées, au cours de la neutralisation des solutions acides, par la soude, en utilisant une électrode de verre et un potentiomètre MECI à amplificateur, préalablement étalonné par une série de tampons. La précision des mesures était 0.02 unité pH.

Pour toutes ces expériences, on ajoutait à 10 ml de la solution de réactif, 10 ml de la solution cationique, on complétait à 100 ml avec de l'eau distillée et on ajoutait à la burette la soude 0.1 *N* en lisant le pH après chaque addition; la solution était continuellement agitée.

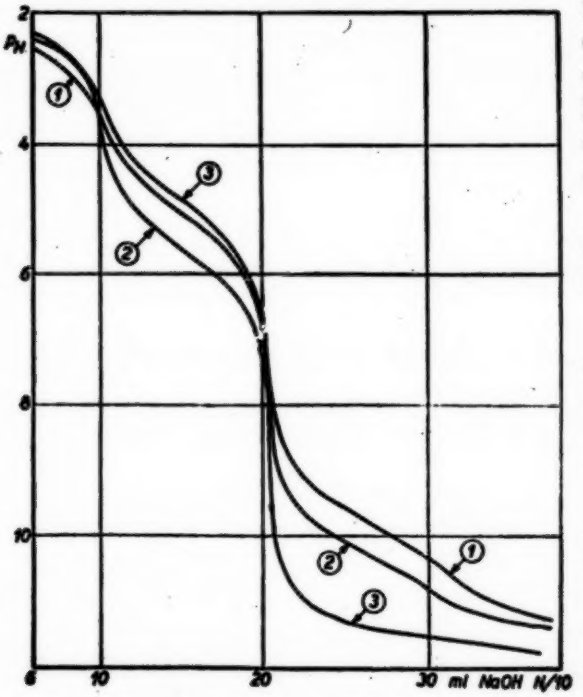


Fig. 1. Courbes de neutralisation: 1. Oxine; 2. Méthyloxine; 3. Quinoléine

Neutralisation et constantes d'ionisation de l'oxine et de la méthyloxine

La neutralisation par la soude 0.1 *N* de 10 ml d'une solution 0.1 *M* d'oxine ou de méthyloxine, dans HCl 0.2 *N* est représentée par les courbes 1 et 2 (Fig. 1).

Les 10 premiers ml de soude neutralisent l'excès d'acide (correspondant à 10 ml HCl 0.1 *N*), suivant la réaction $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2\,H_2O$. Pour cette quantité de soude, les deux courbes présentent un point d'inflexion correspondant respectivement à pH = 3.60 pour l'oxine et

Bibliographie p. 399.

à pH = 3.75 pour la méthyloxine. Nous avons alors à ce moment en solution les ions oxinium

$$[C_9H_6NOH]\ H^+ \quad \text{et} \quad [C_9H_5CH_3NOH]\ H^+ \text{ respectivement.}$$

Ces ions seront alors neutralisés par les 10 ml de soude suivants en donnant

$$[C_9H_6NOH]\ H^+ + OH^- \rightarrow C_9H_6NOH + H_2O$$
$$[C_9H_5CH_3NOH]\ H^+ + OH^- \rightarrow C_9H_5CH_3NOH + H_2O$$

Au cours de ce deuxième stade de la neutralisation, les deux solutions initialement de couleur jaune vert virent au jaune orangé; de plus, elles précipitent. Les points isoélectriques des deux réactifs sont situés respectivement à pH = 7.46 pour l'oxine et à pH = 8.05 pour la méthyloxine.

Lorsqu'on poursuit la neutralisation, on constate, après une addition de dix nouveaux ml de soude, des points d'inflexion peu marqués situés à pH = 10.75 pour l'oxine et à pH = 10.90 pour la méthyloxine, les deux réactifs s'étant redissous. Les réactions correspondant à ce 3ème stade de neutralisation peuvent s'écrire:

$$C_9H_6NOH + OH^- \rightarrow [C_9H_6NO]^- + H_2O$$
$$C_9H_5CH_3NOH + OH^- \rightarrow [C_9H_5CH_3NO]^- + H_2O$$

Enfin, l'addition ultérieure de soude provoque une augmentation lente du pH.

Si nous traçons, dans les mêmes conditions, à titre comparatif, la courbe de neutralisation de la quinoléine (courbe 3), nous constatons qu'elle présente un premier point d'inflexion à pH = 3.3, correspondant aux ions

$$[C_9H_7N]H^+$$

et un deuxième à pH = 8.45 correspondant à la neutralisation de ces ions. Il n'y a évidemment plus de 3ème inflexion puisque la quinoléine ne présente aucun caractère amphotère.

Si on relève sur ces courbes les pH de demi-neutralisation des fonctions acide et basique, on obtient, pour l'oxine et la méthyloxine, les valeurs de pK_1 (constante de basicité) et pK_2 (constante d'acidité) définies plus loin, qui sont en bon accord avec les données antérieures [9, 10]. Nous trouvons en effet, en confondant activités et concentrations:

pour l'oxine	$pK_1 = 5.05$ $pK_2 = 9.85$	Courbe 1
pour la méthyloxine	$pK_1 = 5.65$ $pK_2 = 10.15$	Courbe 2
pour la quinoléine	$pK_1 = 4.95$	Courbe 3

On voit donc que la basicité diminue dans le sens méthyloxine → oxine → quinoléine; l'introduction d'un groupement CH_3 en α par rapport à l'azote, diminue la dissociation acide mais augmente la dissociation basique de l'oxine.

Bibliographie p. 399.

Précipitation de l'oxinate de zinc (courbe 4) (Fig. 2)

On verse de la soude 0.1 N dans 100 ml d'une liqueur contenant 10 ml de solution 0.1 M d'oxine dans HCl 0.2 N + 10 ml de solution de Zn^{+2} 0.05 M. Avant la neutralisation de l'excès d'acide, il apparaît, pour un pH = 2.72, un trouble d'oxinate de zinc, correspondant à la première inflexion de la courbe. Le pH continue à croître lentement jusque vers 3.3 et reste ensuite sensiblement constant tandis que la quantité de précipité augmente. Lorsque la totalité de l'oxinate s'est formée et que toute l'oxine a été consommée, le pH augmente brusquement suivant une courbe identique à la neutralisation d'un acide fort pour une base forte.

On peut déduire de ces observations que, pour la concentration indiquée en ions Zn^{+2}, le produit de solubilité de l'oxinate de Zn a été atteint à pH 2.72 et que la précipitation est totale à partir de pH 4.5. D'autre part, aucune redissolution du précipité ne se manifeste en milieu alcalin.

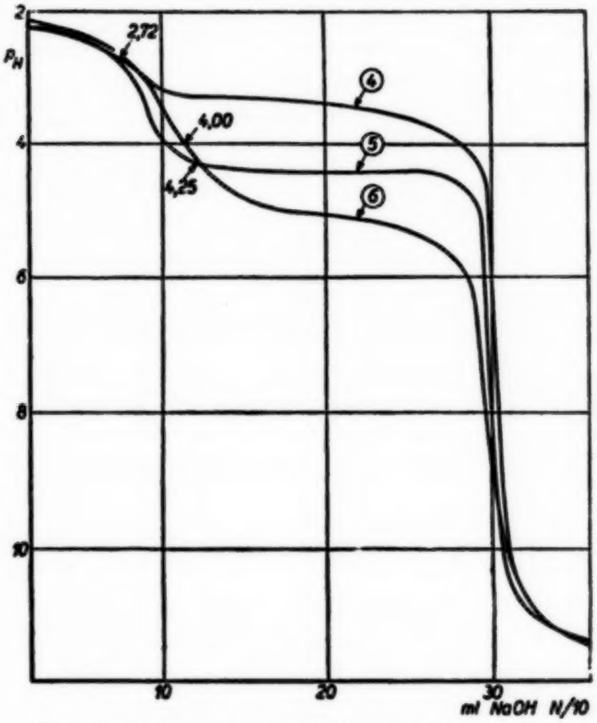


Fig. 2. Courbes de précipitation des oxinates: 4. Oxinate de zinc; 5. Oxinate de cadmium; 6. Oxinate de manganèse

Précipitation des oxinates de cadmium, manganèse, nickel, cobalt

En opérant dans les mêmes conditions que pour l'oxinate de zinc on a pu tracer, pour ces précipitations, les courbes 5, 6 (Fig. 2) 7 et 8 (Fig. 3) qui ont la même allure que la courbe 4. Seuls diffèrent les pH de début de précipitation qui sont respectivement 4.25 pour Cd, 4.00 pour Mn, 3.44 pour Ni, 3.36 pour Co, la hauteur des paliers suivant lesquels se poursuit la précipitation et les pH de fin de précipitation qui sont respectivement 5.45 pour Cd, 6.4 pour Mn, 4.6 pour Ni, 4.9 pour Co.

Précipitation de l'oxinate de magnésium (courbe 9) (Fig. 3)

Ce composé qui ne précipite plus en milieu acide mais seulement à partir de pH = 7.62, donne lieu à une courbe nettement différente des précédentes;

Bibliographie p. 399.

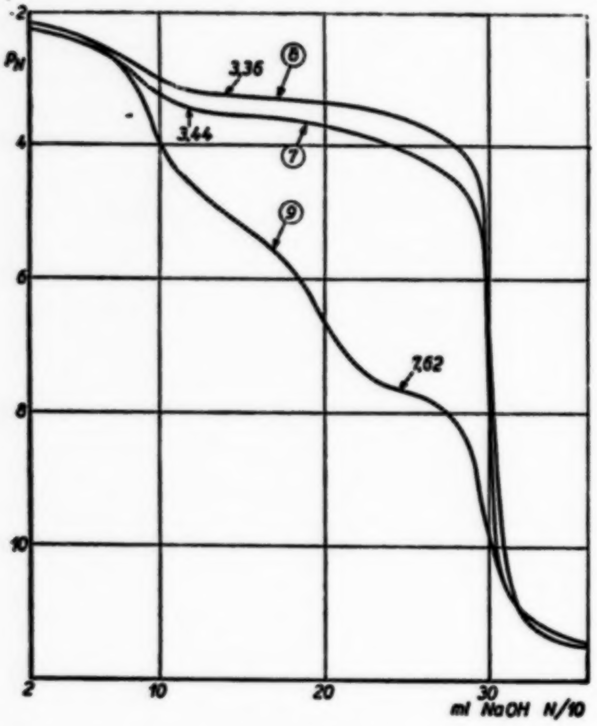


Fig. 3. Courbes de précipitation des oxinates: 7. Oxinate de nickel; 8. Oxinate de cobalt; 9. Oxinate de magnésium.

on observe d'abord les deux premières inflexions correspondant à l'acide libre et à la fonction acide de l'oxine, mais cette dernière inflexion est beaucoup moins marquée car la formation de l'oxinate diminue la quantité d'oxine libre. Le pH varie alors lentement à partir de 7.5; à 7.62 le produit de solubilité de l'oxinate est atteint et à partir de 8.5 sa décroissance rapide traduit la fin de la précipitation de l'oxinate.

Précipitation de l'oxinate d'aluminium (courbe 10) (Fig. 4).

En titrant, par la soude 0.1 *N*, 100 ml d'une solution contenant 10 ml d'oxine 0.1 *M* et 10 ml d'une solution 0.033 *M* de Al^{+3}, on constate que l'oxinate commence à précipiter (opalescence de la solution) à pH 3.85 et la fin de la précipitation se situe sensiblement à pH 4.7. La neutralisation des ions H^+ se poursuit ensuite normalement tandis que le pH augmente très rapidement mais, en milieu alcalin se produit une redissolution de l'oxinate qui est terminée à pH 11.60. De plus, lorsqu'on part d'une solution fortement alcaline d'oxinate d'aluminium, et

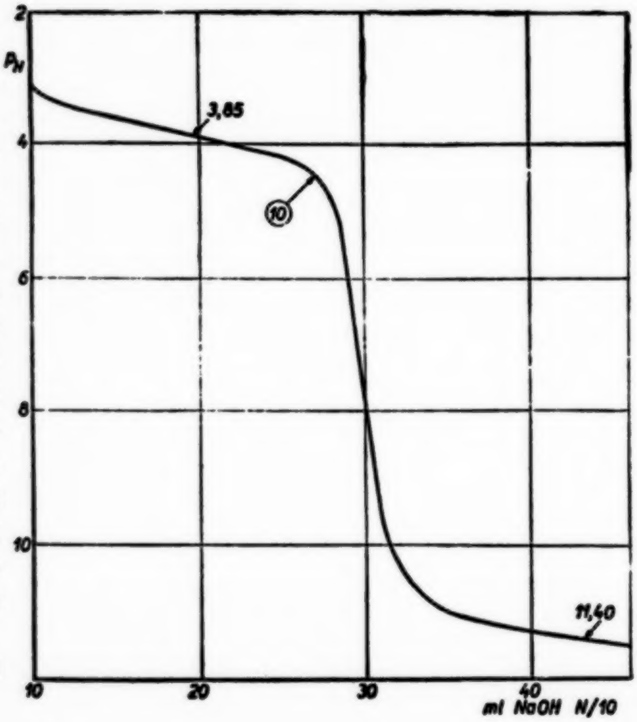


Fig. 4. Courbe de précipitation de l'oxinate d'aluminium

Bibliographie p. 399.

qu'on la neutralise par une solution d'HCl 0.1 *N*, on observe l'apparition du précipité à pH 11.40. Il faut admettre qu'en solution alcaline l'oxinate d'aluminium se dissout suivant l'équation:

$$Al(C_9H_6NO)_3 + 4\,OH^- \rightarrow AlO_2^- + 3\,C_9H_6NO^- + 2\,H_2O.$$

Précipitation de quelques méthyl-2-oxinates

Nous reproduisons (courbes 11 à 14) (Fig. 5) quelques résultats obtenus en utilisant des solutions aux concentrations indiquées mais dans lesquelles l'oxine a été remplacée par la méthyloxine. Remarquons d'abord que, pour chaque cation, les deux courbes correspondantes sont d'allure très semblable. Le tableau I rassemble les principales caractéristiques de cette seconde série de précipitations:

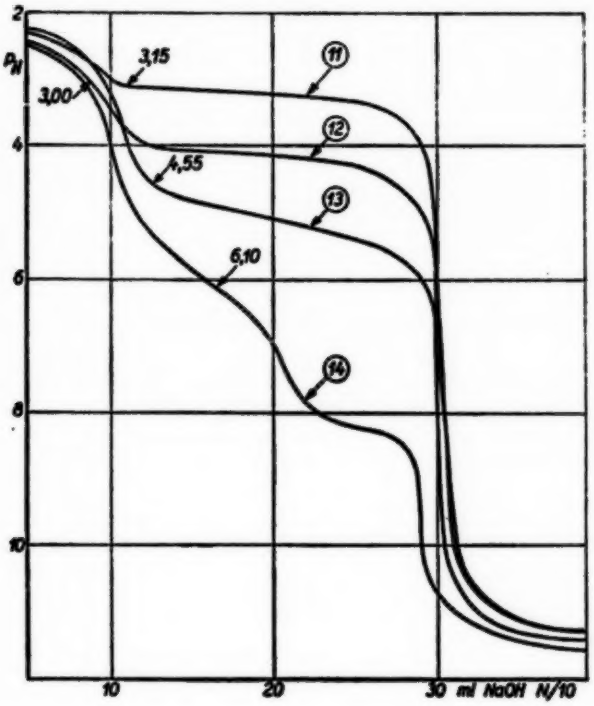


Fig. 5. Courbes de précipitation des méthyloxinates: 11. Méthyloxinate de cuivre; 12. Méthyloxinate de zinc; 13. Méthyloxinate de nickel; 14. Méthyloxinate de magnésium.

TABLEAU I

Courbe No	Cation métallique	pH de début de précipitation	pH de précipitation totale
11	Cu^{+2}	3.15	4.3
12	Zn^{+2}	3.00	5.3
13	Ni^{+2}	4.55	6.5
14	Mg^{+2}	6.10	8.7

Produits de solubilité des oxinates et méthyloxinates

La méthode très simple que nous avons utilisée pour évaluer les produits de solubilité de nos précipités consistait à noter le pH de début de précipitation au cours de l'addition de soude à des solutions acides contenant le réactif organique et le cation à des concentrations déterminées. Nous avons déjà indiqué, dans les paragraphes précédents, les valeurs de ces pH qui correspondent à une concentration déterminée en réactif et en cation; mais, pour obtenir des résultats plus sûrs, nous avons, dans chaque cas, refait des mesures en faisant varier les concentrations molaires en réactif et en cation entre 10^{-2} et 10^{-4}; on prenait alors la moyenne de 5 mesures en général, celles-ci donnant des valeurs du pS ne différant jamais entre elles de plus d'une unité.

Le principe du calcul est le suivant. En désignant par K_1 et K_2 les constantes de dissociation de l'oxine (ou de la méthyloxine) et S le produit de solubilité de l'oxinate (ou du méthyloxinate), on peut écrire, en confondant concentrations et activités:

$$K_1 = \frac{[C_9H_6NOH]\ [H^+]}{[(C_9H_6NOH)\ H^+]} \qquad K_2 = \frac{[C_9H_6NO^-]\ \ [H^+]}{[C_9H_6NOH]}$$

$$S = [C_9H_6NO^-]^2\ [M^{+2}] \qquad M^{+2} \text{ désignant un cation bipositif.}$$

$$\text{ou } S = [C_9H_6NO^-]^3\ [M^{+3}] \qquad M^{+3} \text{ désignant un cation tripositif}$$

Ce qui conduit, dans le cas d'un cation bipositif, à l'expression:

$$S = \frac{[M^{+2}]\ K^2_1\ K_2^2\ [(C_9H_6NOH)H^+]^2}{[H^+]^4}$$

soit, en passant à la notation exponentielle:

$$pS = p\ M^{+2} + 2\ pK_1 + 2\ pK_2 + 2\ p\ [(C_9H_6NOH)\ H^+] - 4\ pH$$

et, dans le cas d'un cation tripositif:

$$pS = p\ M^{+3} + 3\ pK_1 + 3\ pK_2 + 3\ p\ [(C_9H_6NOH)\ H^+] - 6\ pH.$$

Ces relations sont valables pour tous les composés précipitant en milieu franchement acide, c'est-à-dire dans un milieu où l'on peut admettre que l'oxine se trouve à peu près complètement sous sa forme $(C_9H_6NOH)H^+$; dans le cas de l'oxinate de magnésium qui commence à précipiter à pH 7.62 nous admettons au contraire que l'oxine se trouve sous la forme C_9H_6NOH et nous écrivons:

$$S = \frac{[Mg^{+2}]\ K_2^2\ [C_9H_6NOH]^2}{[H^+]^2}$$

c'est-à-dire $pS = p\ Mg^{+2} + 2\ pK_2 + 2\ p\ [C_9H_6NOH] - 2\ pH.$

Nous n'avons pas effectué de calcul pour le méthyloxinate de magnésium car au moment où celui-ci commence à précipiter, il se dépose également de la méthyloxine moins soluble que l'oxine, de sorte que les valeurs du pH de début de précipitation (telle que la valeur 6.10 indiquée plus haut à propos de la courbe 14- Tableau I) ne sont pas utilisables pour un calcul de produit de solubilité.

Nous avons rassemblé sur le Tableau II* les résultats de nos calculs de produits de solubilité à la température ordinaire pour quelques oxinates et méthyloxinates, mais, étant données les valeurs différentes que l'on pourra trouver dans la littérature[9, 12, 14, 15], nous tenons à faire les remarques suivantes sur la précision de nos déterminations:

TABLEAU II

Cation	Produit de solubilité *S* de l'oxinate	Produits de solubilité *S* du méthyloxinate
Mg^{+2}	$6.8 \cdot 10^{-12}$	—
Mn^{+2}	$1.6 \cdot 10^{-18}$	$4.5 \cdot 10^{-19}$
Cd^{+2}	10^{-19}	$2.5 \cdot 10^{-20}$
Co^{+2}	$2.5 \cdot 10^{-22}$	$1.4 \cdot 10^{-22}$
Ni^{+2}	$5.6 \cdot 10^{-23}$	$6.3 \cdot 10^{-21}$
Zn^{+2}	$3.2 \cdot 10^{-26}$	10^{-26}
Cu^{+2}	$5 \cdot 10^{-29}$	$4 \cdot 10^{-26}$
Al^{+3}	$5 \cdot 10^{-31}$	Soluble
Tl^{+3}	$6.3 \cdot 10^{-33}$	—

Notre méthode est certainement plus expéditive que précise. Son imprécision provient surtout de l'appréciation visuelle du début de précipitation que certains auteurs préfèrent déceler de façon plus rigoureuse[16]; ceci est d'autant plus important que le pH varie à ce moment souvent assez rapidement avec l'addition de base (courbes 4, 6, 9, 12, 13) et que la concentrations des ions H^+ intervient à une puissance élevée dans le calcul. Nous pouvons considérer que nos produits de solubilité sont trop élevés car le retard à l'observation de la précipitation commençante conduit à des valeurs trop grandes du pH.

Etant donnée cette cause principale d'imprécision, il était de peu d'intérêt d'essayer d'améliorer nos résultats en introduisant des coefficients d'activité aux concentrations inférieures à 0.01 *M* où nous opérions.

A ces restrictions près nous pensons que les ordres de grandeurs des produits de solubilité que nous avons déterminés demeurent utilisables dans les calculs approchés usuels de la chimie analytique et qu'ils permettent en tous cas, des comparaisons intéressantes entre les oxinates et les méthyloxinates d'une part, et entre ces composés et les précipités habituels (sulfures, hydroxydes) ou d'autres composés organométalliques peu solubles, d'autre part.

REMARQUE

On ne peut assimiler les chélates à des électrolytes forts comme les sels minéraux complètement dissociés en solution aqueuse. L'expression désignée par *S*, est en réalité le produit de la constante de dissociation du complexe par la concentration des molécules non dissociées. Cette dernière étant constante pour une solution saturée, le produit des solubilité *S* conserve toute sa signification, mais si nous désirions en déduire la valeur de la solubilité pratique du chélate, il faudrait évidemment connaître en outre la constante de stabilité du complexe.

---

* Nous avions déjà eu l'occasion d'indiquer quelques-uns de ces résultats dans une brève communication antérieure[3].

Bibliographie p. 399.

CONCLUSIONS

1) — Si nous comparons les valeurs des pH de précipitation totale que nous avons pu déduire de l'allure de nos courbes potentiométriques à celles que l'on trouve dans la littérature[6, 7] pour les oxinates, on voit que la méthode expéditive que nous avons utilisée conduit à des résultats très satisfaisants et qu'elle sera tout particulièrement recommandable lorsqu'il s'agira d'étudier, à ce point de vue, des réactifs organiques coûteux et de préparation délicate comme le sont par exemple les dérivés substitués de l'oxine.

2) — Les produits de solubilité, même connus de façon approchée, pourront servir à tracer les courbes de taux de précipitation en fonction du pH pour des solutions de concentrations déterminées en réactifs; on pourra ainsi prévoir les séparations possibles de cations et étendre également les données expérimentales de GOTO, FLECK ET WARD à d'autres domaines de concentrations que les leurs.

3) — Malgré le nombre considérable de travaux relatifs à l'emploi des réactifs organiques en analyse, on ne possède jusqu'à présent que très peu de données quantitatives sur la solubilité des composés qu'ils forment avec les cations et cependant l'appréciation des techniques analytiques basées sur de telles précipitations exige la connaissance de ces valeurs fondamentales. Or, si nous comparons les produits de solubilité des quelques oxinates que nous avons étudiés avec ceux des composés peu solubles que donnent les mêmes cations soit avec des réactifs minéraux, soit avec d'autres réactifs organiques, nous constatons que les oxinates sont en général bien plus insolubles que les hydroxydes (sauf pour les cations trivalents dont l'hydroxyde est nettement moins soluble et pour Mg dont les deux composés ont des solubilités comparables); par contre, les sulfures sont généralement moins solubles que les oxinates à l'exception de ceux de Mn et Zn; enfin les oxinates sont nettement plus insolubles que les anthranilates[8] et les quinaldinates[5].

4) — Les quelques méthyloxinates que nous avons étudiés ont des produits de solubilité du même ordre que ceux des oxinates correspondants. On peut donc en conclure que l'introduction du groupement CH_3 en α par rapport à l'azote de l'oxine, ne modifie pas sensiblement la solubilité des chélates obtenus bien que la sélectivité du réactif soit améliorée (puisque la méthyloxine ne précipite plus Al^{+3}).

Il apparaît toutefois que le méthyloxinate de nickel et surtout celui de cuivre sont nettement plus solubles que les oxinates correspondants; ceci confirme les observations de PHILLIPS ET O'HARA[11] qui constataient que l'addition simultanée d'oxine et de méthyl-2-oxine à une quantité insuffisante d'ions Cu^{+2} conduisait au chélate le plus „stable": l'oxinate. Le produit de solubilité de ce dernier étant, comme nous l'avons vu, environ 1000 fois plus faible que celui du méthyloxinate, il est bien évident que c'est l'oxinate qui doit précipiter le premier.

Bibliographie p. 399.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont suivi, par potentiométrie, la neutralisation par la soude de solutions acides contenant de l'oxine ou de la méthyloxine et des cations métalliques. Ils ont ainsi déterminé le pH d'apparition des précipités d'oxinates ou de méthyloxinates et le pH de fin de précipitation. Cette étude leur a permis d'établir les produits de solubilité des oxinates de Mg, Mn, Cd, Co, Ni, Zn, Cu, Al, Tl, et des méthyloxinates de Mn, Cd, Co, Ni, Zn, Cu.

SUMMARY

The authors have studied the potentiometric curves obtained during the neutralization of acid solutions containing oxin or methtloxin and metallic cations with sodium hydroxide. The pH at which the precipation of chelates begins, and the pH at which it is complete were thus determined. From this study, solubility products of a series of oxinates (Mg, Mn, Cd, Co, Ni, Zn, Cu, Al, Tl) and of some methyloxinates (Mn, Cd, Co, Ni, Zn, Cu) have been calculated.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben die Neutralisation mit Natriumhydroxyd von Oxin bzw. Methyloxin in saurer Lösung und in Anwesenheit von Kationen, potentiometrisch verfolgt. Die pH Werte bei denen Niederschläge erscheinen, sowie diejenigen bei denen die Fällung beendet ist, wurden bestimmt. Aus diesen Untersuchungen wurden die Löslichkeitsprodukte einer Reihe von Oxinaten (Mg, Mn, Cd, Co, Ni, Zn, Cu, Al, Tl) und einiger Methyloxinate (Mn, Cd, Co, Ni, Zn, Cu) berechnet.

BIBLIOGRAPHIE

[1] M. Borrel et R. Pâris, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 267.
[2] M. Borrel et R. Pâris, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 573.
[3] M. Borrel et R. Pâris, *Bull. soc. chim.*, 17 (1950) 741.
[4] J. F. Flagg, *Organic Reagents* - Intersc. Publ. (1948) p. 52.
[5] J. F. Flagg & F. T. McClure, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 2346.
[6] H. R. Fleck et A. M. Ward, *Analyst*, 58 (1933) 388; 62 (1937) 378.
[7] H. Goto, *J. Chem. Soc. Japan*, 54 (1933) 725; 56 (1935) 314; *Sci. Repts Tohoku. Imp. Univ.*, 26 (1937) 391; 26 (1938) 418.
[8] H. Goto, *J. Chem. Soc. Japan*, 55 (1934) 1156.
[9] S. Lacroix, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 260.
[10] J. P. Phillips et L. L. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 410.
[11] J. P. Phillips et F. J. O'Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 583.
[12] J. P. Phillips et H. P. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 4414.
[13] M. Seguin, *Compt. rend.*, 222 (1946) 952.
[14] K. G. Stone & L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 209.
[15] E. S. Tinovskaya, *Zhur. Anal. Khim.*, 5 (1950) 345.
[16] P. E. Wenger, D. Monnier et F. Jaccard, *Helv. Chim. Acta*, 33 (1950) 551.

Reçu le 5 décembre 1951

AN EXTRACTION PROCEDURE FOR THE ISOLATION OF COPPER

by

PHILIP W. WEST, THOMAS G. LYONS AND JACK K. CARLTON

Coates Chemical Laboratories, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana (U.S.A.)

A method is proposed for the isolation of copper from aqueous media which depends upon the reaction between a divalent copper base, for example, copper (II) carbonate or hydroxide, and an aliphatic acid. The resulting copper salt of the acid may be extracted by any one of a number of organic solvents. The degree to which the compound is removed from the aqueous phase is shown to depend to a large extent upon the concentration of hydroxyl ions in the solution and the amount of acid in the solvent. Complete extraction will occur only if the molar concentration of the acid is at least twice the molar concentration of copper after excess hydroxyl ions have been neutralized.

There are three principal advantages of the method proposed. First, complete removal of the copper may be effected with a single extraction; second, relatively few interferences are found and third, the color of the extract is sufficiently intense, even at low copper concentrations, to permit a possible colorimetric determination of this element.

REAGENTS

Capric acid, Eastman Kodak
Copper sulfate, pentahydrate, C.P.
Ethyl acetate, C.P.
Sodium carbonate, C.P., a saturated solution.

EXPERIMENTAL

During the course of a systematic study of the extraction of several of the familiar metal complexes into a representative selection of organic solvents[2] it was found that copper, under the proper pH conditions, was apparently completely extracted into commercial butyraldehyde. Since none of the other solvents included in the study displayed any solvent action toward copper under those conditions an attempt was made to establish the identity of the compound formed and thereby account for the highly favorable distribution.

Sodium carbonate when added to a solution of copper(II) ions produced a precipitate which was soluble in commercial butyraldehyde. The extract phase was then chromatographed over silicic acid in a No. 3 chromatographic tube and developed with petroleum ether. As the deep blue chromatogram began to emerge from the column, fractions were taken which were decreasingly rich in butyraldehyde. Crystallization of the five fractions thus obtained produced some crystals in the fourth fraction and considerable crystals in the final fraction. The last fraction was then recrystallized from petroleum ether-acetone and the crystals dried. Comparison of these crystals with crystals of copper butyrate revealed the same melting point and identical optical properties.

Further support for the nature of the extracted compound was obtained when it was found that butyraldehyde which had been freed of butyric acid failed to extract copper carbonate. This acid-free butyraldehyde was obtained by extracting the commercial product with saturated sodium carbonate solution. It was also found that the butyraldehyde prepared in this manner, when separated from the sodium carbonate solution, regenerated butyric acid at a rapid rate. To prove further the fact that the copper salt of butyric acid was being extracted solutions of butyric acid in a number of organic solvents were prepared and employed as solvent in the extraction. Results indicate an extraction which is essentially complete in every case.

To avoid the use of a solvent having the unpleasant odor of butyric acid several of the higher molecular weight acids were dissolved in the more common solvents and their value as solvents in the extraction of copper carbonate was observed. A 5 % solution (by weight) of *n*-capric acid in ethyl acetate possessed the desirable characteristics of solvents employed in extraction procedures and for this reason its use is recommended for the extraction of copper bases.

Copper hydroxide precipitates formed upon the addition of ammonium hydroxide or sodium hydroxide to solutions of copper (II) ions were found to extract into the capric acid-ethyl acetate mixed solvent in a manner analogous to the carbonate, so long as the proper pH was maintained. In order to determine the pH range in which maximum extraction occurred a series of standard copper solutions was prepared, precipitated with the hydroxide and adjusted to various values of pH. These solutions were then extracted with equal portions of the solvent and the aqueous phase analyzed colorimetrically after developing the color of the ammine complex. A Klett-Summerson Photo-electric Colorimeter was used in this analysis and in all subsequent colorimetric analyses. The curve resulting from the plot of optical density versus pH, Fig. 1., shows that optimum extraction occurs over a pH range from 6.3 to 10.3. The criterion for maximum extraction was to have present in the system sufficient acid to provide a ratio of acid to copper(II) ions of 2/1 after neutralizing excess hydroxyl ions.

Interference studies were made on the ions listed in Table I by both visual and spectrographic methods. The visual study was made according to the following procedure: add a few drops of saturated sodium carbonate solution to each of two solutions, one containing a few drops of copper solution and a few drops of the potential interference, the other containing a few drops of the potential interference. Each solution was then thoroughly mixed with 1 ml of the solvent in an extraction pipet[1] and after allowing several seconds for phase separation the intensity of color of the organic phase was noted. It was interesting to observe that for the capric acid-ethyl acetate system, as well as for the solvent systems employing butyric acid, only chromium(III), rhodium and the ferrocyanide complex prevented the extraction of copper. The positive interferences appeared to depend on the solvent system employed. For the capric acid-ethyl acetate system manganese, iron, nickel, palladium, cobalt and ruthenium gave positive interferences. The precipitates of cobalt and nickel were not dissolved in the organic phase but were gathered by that phase and eventually settled at the interface. Employing commercial butyraldehyde as solvent no extraction of nickel or palladium occurred although the other ions mentioned interfered along with rhodium. Commercial butyraldehyde was the only solvent which completely dissolved the precipitate of cobalt hydroxide.

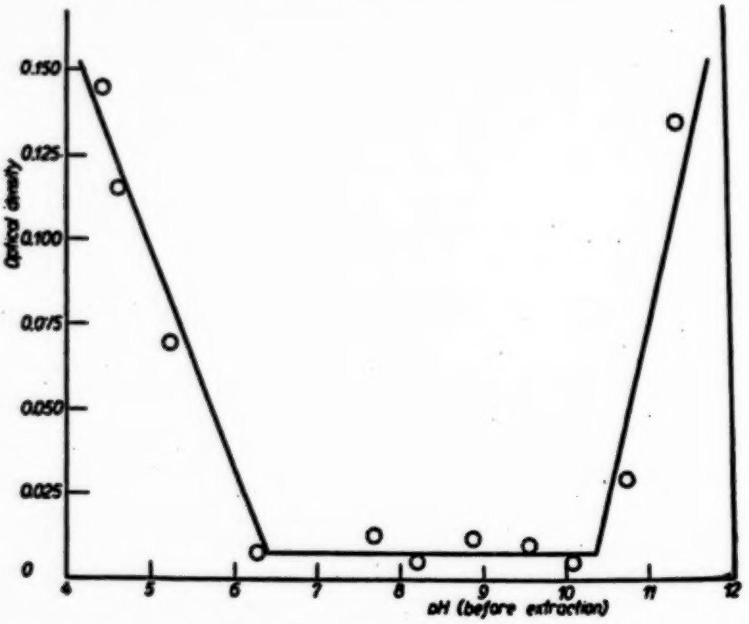


Fig. 1. pH range for optimum extraction

From the preliminary interference study it was found that a butyric acid-benzene system extracted, along with copper, only manganese and iron, thus displaying a greater selectivity than any of the other solvent systems employed. Those ions which were extracted in the presence of copper were extracted also in the

References p. 405.

TABLE I

IONS EMPLOYED IN THE VISUAL INTERFERENCE STUDIES

Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5
Li^{+}	Be^{+2}	BO_2^{-}	SiO_3^{-2}	VO_3^{-}
Na^{+}	Mg^{+2}	$B_4O_7^{-2}$	Sn^{+4}	$HAsO_3^{-2}$
K^{+}	Ca^{+2}	Al^{+3}	Ti^{+4}	$HAsO_4^{-2}$
Rb^{+}	Zn^{+2}	Ga^{+3}	Pb^{+2}	Sb^{+3}
Ag^{+}	Sr^{+2}	In^{+3}	Zr^{+4}	Bi^{+3}
Cs^{+}	Cd^{+2}	La^{+3}	Th^{+4}	
Au^{+3}	Ba^{+2}	Ce^{+3}		
	Hg^{+2}	Tl^{+}		

Group 6	Group 7	Group 8	Misc.
Cr^{+3}	Mn^{+2}	Fe^{+2}	$[Fe(CN)_6]^{-3}$
$Cr_2O_7^{-2}$	MnO_4^{-}	Fe^{+3}	$[Fe(CN)_6]^{-4}$
CrO_4^{-2}	ReO_4^{-}	Co^{+2}	
SeO_3^{-2}		Ni^{+2}	
SeO_4^{-2}		Ru^{+3}	
MoO_4^{-2}		Rh^{+3}	
TeO_3^{-2}		Pd^{+2}	
TeO_4^{-2}		Os^{+2}	
WO_4^{-2}		Ir^{+3}	
UO_2^{+2}		Pt^{+4}	
UO_4^{-2}			

absence of copper, with the exception of ruthenium which was extracted well when copper was present but not at all in its absence. This latter case might be cited as an example of coextraction.

Spectrographic studies of interferences were conducted in greater detail according to the following plan: the ions to be studied were again grouped as indicated in Table I. A few drops of saturated sodium carbonate solution were added to a few drops of the ions of each group and the resulting solutions were extracted with 1 ml each of four solvent systems, commercial butyraldehyde, acid-free butyraldehyde, butyric acid-benzene and capric acid-ethyl acetate. The commercial butyraldehyde extracts were combined and evaporated to approximately 1 ml. The same treatment was given the extracts of the other three solvent systems. This procedure was repeated including copper in each group of ions to be studied. Spectrographically pure electrodes (National Carbon Company) were soaked for two hours in each of the solutions obtained and were dried for one hour at 110°C. These electrodes were analyzed with a Bausch and Lomb Large Littrow Spectrograph.

The spectrograms resulting from the above analysis were examined and it was found that the spectral lines of all the interfering ions appeared with approximately equal intensity for each solvent system except acid-free butyraldehyde. Thus the interferences found from visual observations were substantiated and again ruthenium apparently was extracted only in the presence of copper.

The distribution of copper between the two phases was determined by analysis of the aqueous phase after extraction and separation of the phases. A saturated solution of sodium carbonate was added to 25 ml of a 0.01 *M* copper solution until a slight excess of carbonate was present. This solution was extracted with 25 ml of the capric acid-ethyl acetate mixed solvent and after separation of the two layers the aqueous phase was analyzed for copper by the dithiooxamide colorimetric procedure[3]. The copper residual in the aqueous phase was insufficient to produce a measurable color with the reagent.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The organic aliphatic acids have been investigated as one component of binary solvent systems employed in the extraction of copper (II) hydroxide and carbonate. The butyric acid-benzene system and the butyric acid-butyraldehyde system were included in the experiments for comparison with the ethyl acetate-capric acid system as regards interferences and efficiency of extraction. The efficiency of the extraction is essentially the same in each case but interferences are at a minimum when using the benzene-butyric acid system. Because of the unpleasant odor of butyric acid a mixture of 5 % capric acid in ethyl acetate is recommended for use in the extraction. Maintaining a pH between 6.3 and 10.3 copper can be completely extracted from aqueous solutions with manganese, iron, nickel, palladium, cobalt and ruthenium constituting the positive interferences. Indications are that the normal salt of the aliphatic acid is the extracted compound.

The extraction produces an intensely colored organic phase which may well offer a means of determining copper spectrophotometrically. Since the ions which were extracted under the same conditions produce colors which are not similar to the copper extract, such a procedure is quite possible.

SUMMARY

When solutions of copper ions are precipitated with hydroxide or carbonate ions and adjusted to the proper pH, addition of an aliphatic acid results in the formation of the copper salt of the acid. The extraction of this copper salt by organic solvents offers a neat method for isolating copper. Butyraldehyde-butyric acid, benzene-butyric acid and ethyl acetate-capric acid were investigated as solvent systems for the extraction. It was found that optimum extraction occurred to a pH between 6.3 and 10.3.

RÉSUMÉ

Après précipitation du cuivre à l'état d'hydroxyde ou de carbonate, à un pH déterminé, il est possible d'obtenir, par addition d'un acide aliphatique, un sel de

cuivre de ce dernier. On peut séparer ce sel de cuivre par un dissolvant organique. Les sytèmes de dissolvants suivants ont été essayés pour l'extraction: butyraldéhyde-acide butyrique, benzène-acide butyrique et acétate d'éthyle-acide caprique. Le meilleur pH est compris entre 6.3 et 10.3.

ZUSAMMENFASSUNG

Wenn Lösungen von Kupferionen als Hydroxyd oder Carbonat gefällt werden, kann man, bei einem bestimmten pH, durch Zugabe einer aliphatischen Säure ein Kupfersalz dieser Säure erhalten. Dieses Kupfersalz kann mit Hilfe eines organischen Lösungsmittels extrahiert werden. Die Lösungsmittelsysteme Butyraldehyd-Buttersäure, Benzol-Buttersäure und Essigester-Caprinsäure wurden zur Extraktion geprüft. Es wurde gefunden, dass das pH-Optimum für die Extraktion zwischen 6.3 und 10.3 liegt.

REFERENCES

[1] J. K. Carlton, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 1072.
[2] P. W. West and J. K. Carlton, an unpublished study.
[3] P. W. West and M. Compere, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 628.

Received November 26th, 1951

THE EXTRACTION OF LEAD IODIDE BY METHYL *ISO*-PROPYL KETONE

by

PHILIP W. WEST AND JACK K. CARLTON

Coates Chemical Laboratories, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana (U.S.A.)

The use of extraction techniques in analytical separations has become increasingly popular in the last few years, particularly in those cases in which it is possible to selectively extract a desired component into an organic solvent and at the same time develop a highly colored organic phase which is readily adaptable to colorimetric procedures. Ordinarily, selectivity is accomplished through the use of complexing agents, careful control of the pH, or a combination of these conditions.

Organic reagents have been found to lend themselves readily to extraction procedures through the formation of chelate compounds which are soluble in organic solvents. The use of dithizone in the determination of lead offers one of the best and most familiar examples of organic reagents employed in this manner. Other organic reagents which have been utilized similarly for various metal extractions are 8-quinolinol, cupferron, *o*-nitrosophenol, sodium diethyldithiocarbamate and dimethylglyoxime, to name a few.

Separations based upon the extraction of inorganic salts are not as widely used, although a few are quite familiar and are in general use. The authors have investigated the extraction of a number of inorganic complexes and have found iodide and thiocyanate complexes to be particularly susceptible to solution in organic solvents. Several of these produced colored organic phases of sufficient intensity to merit further investigation of the possibility of employing them in colorimetric procedures. The extraction of inorganic complexes as a rapid means of isolating a particular ion has a number of interesting applications both in eliminating interferences and in isolating desired constituents for subsequent color development and photometric measurement.

The extraction of lead iodide from acidic aqueous solutions has been found to be possible when the proper organic solvent was employed, the most efficient solvents being the ketones, and in particular, methyl *iso*-propyl ketone. The removal of practically all interferences was accomplished by a preliminary extraction in which ammonium thiocyanate and hydrochloric acid were used

References p. 411.

to condition the aqueous solution and methyl *iso*-propyl ketone was used as the solvent. After separation of the phases, the aqueous phase was treated with potassium iodide and again extracted with methyl *iso*-propyl ketone. Lead iodide, under these conditions, was essentially extracted completely with cadmium and ruthenium constituting the only interferences. By employing such a procedure, lead can be isolated from aqueous solutions of all the ions except cadmium and ruthenium and can be subsequently analyzed either qualitatively or quantitatively by any one of a number of accepted procedures.

REAGENTS

Ammonium thiocyanate, C. P., a saturated solution.
Hydrochloric acid, C. P., concentrated.
Lead nitrate, C. P., a solution containing 11.9 mg of lead per litre.
Methyl *iso*-propyl ketone, Eastman Kodak, redistilled.
Potassium iodide, C. P., a saturated solution.

EXPERIMENTAL

A study of the extraction of the metal iodides revealed that a number of them were extractable into organic solvents. Those metals, having iodides which were at least partially extracted into one or more of the organic solvents, employed were bismuth, mercury, iron, lead, copper, palladium, cadmium, rhodium, gold and ruthenium. Among the organic solvents found to be useful in this extraction were butyraldehyde, *n*-amyl alcohol, methyl *n*-amyl ketone, methyl *iso*-butyl ketone, methyl *n*-propyl ketone, methyl *iso*-propyl ketone and ethyl acetate. After observing the solvent properties of these organic liquids, methyl *iso*-propyl ketone was found to be the most desirable solvent because it was relatively inexpensive, highly effective in dissolving the metal iodides, did not tend to form emulsions and was at most only partially miscible with water. This miscibility was reduced considerably in the presence of strong electrolytes such as potassium iodide, ammonium thiocyanate and hydrochloric acid, which were eventually used in the extraction.

The extraction of lead iodide from neutral solutions into methyl *iso*-propyl ketone was incomplete as evidenced by flotation of the lead iodide precipitate in the organic phase. On the addition of hydrochloric acid, the precipitate was dissolved completely in the organic phase. It was found that lead iodide was most completely extracted from aqueous solutions containing 5 % by volume of concentrated hydrochloric acid. The method employed in analyzing for lead was the modification of the FISCHER-LEOPOLDI method suggested by WINTER and co-workers[1]. In this case, as well as in the determination of the distribution ratio and the effect of iodide concentration upon the extraction, the aqueous phase was analyzed for lead. The KLETT-SUMMERSON Photoelectric Colorimeter was used in measuring the optical density of lead dithizone solutions prepared in the analysis of lead throughout these experiments. A green filter was used to allow maximum transmission in the region of 540 millimicrons.

The distribution of lead between the organic and aqueous phases was determined after extraction and separation of the phases by analyzing the aqueous layer for lead content. The lead solution which was extracted contained 119 micrograms of lead, 3.75 ml of a saturated solution of potassium iodide and 1.25 ml of concentrated hydrochloric acid, diluted to 25 ml. This solution was shaken in a 60 ml separatory funnel with 25 ml of methyl *iso*-propyl ketone which had been previously saturated with 5 % hydrochloric acid, and one hour was allowed for equilibrium to be reached between the phases. The aqueous phase was then passed into a 60 ml pyrex separatory funnel and its lead content determined by the dithizone method previously mentioned. It was found that 4 micrograms of lead remained in the aqueous phase after extraction, thus providing a distribution ratio of 28.8/1, or an extraction which is 97 % complete in one pass.

In attempting to determine the effect of iodide ions upon the distribution ratio a very interesting phenomenon was observed. A series of aqueous solutions was prepared containing 5 % by volume of concentrated hydrochloric acid and 119 micrograms of lead. These were treated with potassium iodide sufficient to provide ratios of lead ions to iodide ions of 1 : 10, 1 : 100, 1 : 1000 and 1 : 10000. In Table 1 is found a tabulation of the results of extracting these solutions with methyl *iso*-propyl ketone previously saturated with 5 % hydrochloric acid.

TABLE I

THE EFFECT OF IODIDE ION CONCENTRATION ON THE DISTRIBUTION RATIO

Ratio of Pb^{+2} to I^-	Distribution Ratio
1 : 10	0/1
1 : 100	0.21/1
1 : 1000	1.48/1
1 : 10000	8.95/1

Since a considerable quantity of iodine was liberated from the more concentrated iodide solutions and extracted into the organic layer, it was thought that this free iodine may possibly have been responsible for the more complete extraction of lead. However, by adding iodine to the weaker iodide solutions and extracting, no change was brought about in the distribution ratio. It was thought possible that the presence of an excess of strong electrolyte in the more concentrated iodide solutions might have an enhancing effect upon the degree to which lead iodide was extracted. This was tested by adding potassium nitrate, a non-interfering electrolyte, to the weaker iodide solutions to be extracted. Results indicate some effect but there was insufficient evidence to establish that excess electrolyte was responsible for the more favorable distribution ratio.

A preliminary interference study was next conducted to determine which ions were extracted as their iodides from acidic aqueous solutions. For this study the ions were grouped as indicated in Table II. The ions are presented in their more common forms although it is realized that in many cases they exist as complexes. One ml of a 1 % solution of each ion was used. To each group was added 1 ml of a saturated solution of potassium iodide and sufficient concentrated hydrochloric acid to make the solution 5 % with respect to acid. Each solution was then shaken thoroughly in a separatory funnel with 5 ml of methyl *iso*-propyl ketone and after allowing time for phase separation the aqueous phase was discarded. The organic layer was concentrated to approximately 1 ml by evaporation and a spectrographically pure carbon electrode (National Carbon Company) was soaked in the solution for two hours. The electrodes prepared in this manner were dried in an oven for 30 minutes at 110° C and then analyzed by means of a Bausch and Lomb Large Littrow Spectrograph. Examination of the plate resulting from this analysis revealed partial extractions of the ions as shown in Table II.

TABLE II

IONS INCLUDED IN THE PRELIMINARY INTERFERENCE STUDY

Group 1	Group 2	Group 3	Group 4
Ca^{+2}	*Zn^{+2}	*As^{+3}	*Rh^{+3}
Ba^{+2}	*Cd^{+2}	*Sb^{+3}	*Ru^{+3}
Sr^{+2}	Co^{+2}	*Sn^{+4}	*Pt^{+4}
Mg^{+2}	Ni^{+2}	Al^{+3}	Os^{+3}
	*Cu^{+2}	Cr^{+3}	Ir^{+3}

* Partially extracted

A second series of solutions was prepared consisting of the above groups of ions and each containing 1 ml of 1 % lead solution. These solutions were treated and analyzed as before. From a study of the resulting spectrogram it was found that, in the presence of lead, rhodium and ruthenium were extracted quite well where otherwise their extraction was slight. A similar but less significant influence was exerted by lead upon the extraction of platinum.

A previous observation of the extraction of the iodides of iron, bismuth, mercury, palladium and gold had definitely established those ions as interferences in the extraction of lead iodide by methyl *iso*-propyl ketone. Therefore, to avoid the complexity which the spectral lines of those elements, particularly iron, would have introduced they were not included in the spectrographic study.

Although the solubility of a number of the metal thiocyanates in organic solvents is well known the utilization of this fact as a means of removing interferences due to those ions is not a widely used procedure. Iron, copper, zinc, mercury, gold and palladium can be completely extracted into methyl *iso*-propyl ketone from acidic aqueous solutions containing thiocyanate ions. At the same time lead is unaffected by such an extraction. Antimony and tin are extractable from hydrochloric acid solutions, so by employing a preliminary extraction with thiocyanate and hydrochloric acid most of the interferences in the extraction of lead iodide were removed. After this preliminary extraction had been performed, potassium iodide was added and the solution was shaken with an additional portion of solvent.

In order to determine the effectiveness of such a procedure in isolating lead, a spectrographic study was made similar to the one described in a previous paragraph. The ions to be studied were grouped according to Table III. To each group was added 1 ml of a saturated solution of ammonium thiocyanate and sufficient hydrochloric acid to provide a solution 5 % in hydrochloric acid. After isolation of phases, 1 ml of a saturated solution of potassium iodide was added to the aqueous phase and this solution was then thoroughly shaken with 5 ml of methyl *iso*-propyl ketone. After separation of the phases the organic phase was evaporated to a volume of about 1 ml. The electrodes were soaked in the solution thus obtained for 2 hours, dried for an hour at 110° C and finally analyzed by means of the Large Littrow Spectrograph. An examination of the resultant spectrograms revealed the only interferences to be cadmium and ruthenium.

TABLE III

IONS INCLUDED IN THE FINAL INTERFERENCE STUDY

Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5	Group 6	Group 7
Cu^{+2}	Zn^{+2}	Sb^{+3}	Bi^{+3}	Pt^{+4}	Pd^{+2}	Ru^{+3}
Fe^{+3}	Cd^{+2}	Sn^{+4}	Hg^{+2}	Au^{+3}	Rh^{+3}	Pb^{+2}
Pb^{+2}	Pb^{+2}	Pb^{+2}	Pb^{+2}	Pb^{+2}	Pb^{+2}	

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The extraction of lead into methyl *iso*-propyl ketone was found to have a very favorable distribution ratio when the proper acidity was maintained and a considerable excess of iodide ions was present in the system. The effect of iodide ion concentration upon the distribution ratio was significant in that a ratio of iodide ions to lead ions much greater than the stoichiometric ratio of these ions in known lead compounds was required for optimum extraction.

The use of a preliminary extraction to remove the interferences accomplishes the purpose neatly and efficiently without adding materially to the time required to complete the isolation of lead. The time-consuming, relatively cumbersome techniques of precipitation were thus avoided.

Since the extraction of lead iodide did not produce a highly colored organic phase the method did not lend itself to use in a direct colorimetric procedure. However, by virtue of its favorable distribution ratio and high selectivity the extraction should find application as a means of isolating lead for analysis by standard procedures.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to express their appreciation for financial assistance provided them under a contract with the Office of Naval Research.

SUMMARY

A method is proposed for the isolation of lead by solvent extraction. When solutions of lead ions are treated with excess potassium iodide and hydrochloric acid (5 %), lead iodide is extracted quantitatively by methyl *iso*-propyl ketone. Employing a preliminary extraction with methyl *iso*-propyl ketone after conditioning the aqueous solution with ammonium thiocyanate and hydrochloric acid, practically all interferences are eliminated (except Cd and Ru).

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent une méthode de séparation du plomb par extraction dans un solvant organique. On traite le plomb par l'iodure de potassium en excès et l'acide chlorhydrique (5 %); l'iodure de plomb formé est extrait quantitativement par la méthyl-*iso*-propylcétone. En effectuant une extraction préliminaire, au moyen de la méthyl-*iso*-propylcétone, en présence de thiocyanate d'ammonium et d'acide chlorhydrique, il est possible d'éliminer pratiquement tous les ions gênants (sauf Cd et Ru).

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser schlagen eine Methode zur Isolierung von Blei durch Extraktion mit Hilfe eines organischen Lösungsmittels vor. Das Blei wird mit einem Überschuss von Kaliumjodid und Salzsäure (5 %) behandelt; das gebildete Bleijodid wird quantitativ mit Methyl-*iso*-propyl-keton extrahiert. Indem man erst mit Methyl-*iso*-propyl-keton in Gegenwart von Ammoniumthiocyanat und Salzsäure extrahiert, kann man praktisch alle störenden Ionen (mit Ausnahme von Cd und Ru) eliminieren.

REFERENCE

[1] O. B. WINTER, H. M. ROBINSON, F. W. LAMB AND E. J. MILLER, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 7 (1935) 265.

Received November 26th, 1951

USE OF BUTYL PHOSPHATE IN STEEL ANALYSES
I. DETERMINATION OF ALUMINUM

by

MANUEL AVEN AND HENRY FREISER

Department of Chemistry, University of Pittsburgh (U.S.A.)

INTRODUCTION

Iron interferes with the determination of several elements which are frequently found in ferrous alloys. Hence, iron must be removed prior to determination of these elements. There are three general methods currently used for the removal of iron: precipitation, solvent extraction and electrodeposition.

Procedures involving the precipitation of the iron as the hydrous oxide by the action of a variety of reagents such as ammonia, alkali hydroxides, sodium bicarbonate, barium carbonate, basic acetate or a suspension of zinc oxide all suffer from the same disadvantage. The bulky hydrous ferric oxide precipitate is always contaminated by the ions of the element being determined due to coprecipitation. While in some cases, losses due to coprecipitation are compensated by special techniques this method of iron removal does not in general give satisfactory results since the extent of coprecipitation is hard to control.

The ROTHE ether method is illustrative of solvent extraction methods for the removal of iron. In this procedure the iron removal is accomplished by extracting a 6 *M* hydrochloric acid solution containing the iron with diethyl ether, or, in SWIFT's modification, with di*iso*propyl ether. The separation is never quantitative, one to two mg of iron remaining unextracted usually. The method cannot be used in the presence of alkali chlorides, free chlorine, nitric acid and ethanol. A further obvious disadvantage is the volatility and flammability of ethers.

Electrolysis of an iron-containing solution with a mercury cathode is a most effective means for removal of iron[3]. The electrolysis may be carried out in a dilute sulfuric acid solution with a current density of about 0.2 amp/cm^2. The apparatus involved is rather expensive and the iron removal requires about one hour for completion.

The purpose of this study was to replace the effective but rather expensive mercury cathode electrolysis by a solvent extraction technique utilizing the thiocyanate complex of iron. It was hoped that use of thiocyanate in place of chloride as in the ROTHE ether method would permit separations that cannot be achieved with the **Rothe** method, since the use of hydrochloric acid occasions the extraction of antimony, gold, molybdenum, thallium, tin and other elements in addition to iron. Thiocyanate is known to remove cobalt, copper, chromium and zinc.

The extraction solvent chosen is tributyl phosphate on the basis of a study by **Clifford, Jack and Lewis**[1] in which this solvent was utilized in a similar fashion for qualitative analysis.

EXPERIMENTAL

Optimal thiocyanate to iron ratio. In order to determine the most favorable thiocyanate to iron ratio, various amounts of potassium thiocyanate were added to a 0.006728 *M* ferric alum solution, keeping the total volume at 25 ml. The resulting ferric thiocyanate solution was shaken with 10 ml of tributyl phosphate for two minutes, the lower aqueous layer removed and filtered to remove any droplets of tributyl phosphate. The unextracted iron was precipitated as the hydrous oxide to separate it from the thiocyanate, filtered and redissolved in dilute sulfuric acid. This solution was passed through a **Jones** Reductor and the iron content determined by titration with 0.0100 *N* potassium dichromate. The results, summarized in Table 1, indicate the optimal thiocyanate to iron ratio is about 6 to 1. The percentage of thiocyanate extracted is calculated on the assumption that all the iron removed was extracted as $[Fe(CNS)_3]x$. While the thiocyanate was never quantitatively extracted, separation of thiocyanate could probably be accomplished by this means.

TABLE I

EXTRACTION OF IRON AS A FUNCTION OF THIOCYANATE TO IRON RATIO

$\frac{CNS^-}{Fe^{+3}}$	% Fe^{+3} in Bu_3PO_4phase	% CNS^- in Bu_3PO_4phase
1	22.0	68
2	57.6	88
3	85.0	85
4	95.3	71
6	97.4	49
9	97.2	34

It was found that the amount of iron extracted decreased with increasing temperatures. This is probably due to a shift of the distribution ratio of ferric thiocyanate in favor of the aqueous phase and possibly also to a partial reduction of ferric to ferrous iron. The amount of iron extracted decreased also when the acidity of the solution was increased. Since, at a pH of approximately 2, hydrous ferric oxide begins to precipitate, the working pH must be kept at about 1.

References p. 415.

While the effect of iron concentration on extraction efficiency was not exhaustively studied for this report, it was found that when a small amount of butyl phosphate was added to a solution of ferric thiocyanate so dilute as to have just a barely visible red tinge, extraction was essentially complete.

Determination of aluminum in steel. As an example of a practical application of the butyl phosphate extraction method, the determination of aluminum in steel was attempted utilizing a modification of the procedure of LUNDELL, HOFFMAN AND BRIGHT[2].

A 3 to 4 gram sample of steel was dissolved in dilute sulfuric acid, the residue filtered off, and 50 ml of 3 % H_2O_2 added to ensure that all the iron is converted to the ferric state. Ammonia (1 : 1) was added to the solution to the appearance of a permanent precipitate, which was then redissolved by the dropwise addition of sulfuric acid. The solution was then transferred to a 500 ml separatory funnel and mixed with a solution containing about 20 g KCNS and 10 g $(NH_4)_2SO_4$. The solution (now about 200 ml) was then shaken vigorously with 100 ml of butyl phosphate. After the layers had separated, the aqueous layer was removed and the sides of the separatory funnel were rinsed two or three times with a solution of ammonium sulfate. The main portion of the aqueous phase as well as the rinsings were filtered through a Whatman 42 paper and 5 ml of 3 % H_2O_2 added to convert any reduced iron to the ferric state. The extraction was repeated with a 50 ml portion of butyl phosphate.

The aqueous phase was then treated with 10 ml of concentrated sulfuric acid and heated to fumes of sulfur trioxide for ten minutes to expel any trace of phosphoric acid, which occurs as an impurity in commercial tributyl phosphate. The solution was cooled, neutralized with dilute sodium hydroxide and poured into a solution of strong sodium hydroxide containing hydrogen peroxide. The mixture was boiled to coagulate any traces of unremoved iron, cooled and filtered. The filtrate was made neutral to methyl red with hydrochloric acid, 1 gram of diammonium phosphate added and the solution heated to boiling. Ammonium acetate was added to the boiling solution and the boiling was continued for five minutes. The aluminum phosphate precipitate was digested for several hours, filtered and ignited to constant weight.

In this manner, the aluminum content of two steel samples was determined. The results are summarized in Table II.

TABLE II

ALUMINUM CONTENT OF STEEL

Sample	% Aluminum		Deviation
	Known Value	Found	
1	0.53	0.54	+ 0.01 %
2	0.11	0.15	+ 0.04 %

CONCLUSION

From the results shown in Table 2, it can be concluded that the extraction method provides a fairly rapid and convenient means for the determination of aluminum in steel. It would be possible, by substituting a colorimetric determination of aluminum for the gravimetric method, to further shorten the time requirements of the analysis. Further work on the application of solvent extraction to steel analysis is under way.

SUMMARY

The analysis of steel is simplified in a large measure by the removal of iron prior to the determination of a number of constituents. This report deals with the extraction of iron as the thiocyanate complex with *n*-butyl phosphate. The conditions for optimal iron extraction were investigated. It was found that at a thiocyanate to iron ratio of 6 : 1, removal of iron by the ester is 97.5 % using one extraction. This technique was successfully applied to the determination of aluminum in steel.

RÉSUMÉ

L'analyse de l'acier est considérablement simplifiée si l'on extrait le fer avant de déterminer les autres constituants. Cet article décrit l'extraction du fer sous forme de complexe thiocyanique avec le phosphate de *n*-butyle. Les conditions d'extraction du fer ont été étudiées.

Nous avons trouvé que pour un rapport thiocyanate-fer de 6 : 1, l'extraction du fer par l'ester est de 97.5 % (pour une manipulation).

Cette technique a été appliquée avec succès pour la détermination de l'aluminium dans l'acier.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Trennung des Eisens von den anderen Bestandteilen des Stahls erleichtert massgebend die Bestimmung dieser Bestandteile. Diese Arbeit befasst sich mit dem Ausschutteln des Eisens als Thiozyanatkomplex mit *n*-Butylphosphat. Die Umstande der optimalen Trennung sind erforscht worden. Es wurde gefunden dass ein Thiozyanat zu Eisen Verhältnis von 6 : 1 beim einmaligen Ausschütteln ein 97.5 prozentige Trennung von Eisen ergibt. Die Methode wurde erfolgreich zur Bestimmung von Aluminium im Stahl angewandt.

REFERENCES

[1] A. F. CLIFFORD, W. M. JACK AND R. N. LEWIS, *Abstracts of Papers, 118th American Chemical Society Convention*, September 1950.

[2] LUNDELL, HOFFMAN AND BRIGHT, *Chemical Analysis of Iron and Steel*, New York, 1931.

[3] J. A. MAXWELL AND R. P. GRAHAM, *Chem. Rev.*, 46 (1950) 471.

Received November 5th, 1951

THE ALKALIMETRIC DETERMINATION OF NITRATE ION BY MEANS OF A COPPER-CATALYSED REDUCTION

by

ZOLTÁN G. SZABÓ AND LAJOS G. BARTHA

University of Szeged. Institute for inorganic and analytical chemistry, Szeged (Hungary)

Nitrate ion can be determined as ammonia by widely different reductive methods. Generally alkaline reduction is employed, the DEWARDA method being most commonly used. A general disadvantage of these methods is that the overdistilling of the hydroxide may often cause significant errors. COTTE AND KAHANE[1] developed a method attempting to eliminate this disadvantage by the application of ferrous hydroxide as reducing agent.

BAUDISCH AND MAYER[2] were the first to employ ferrous hydroxide for the reduction of nitrates. According to their investigations an alkali concentration exceeding 28 per cent. is needed to obtain quantitative reduction of the nitrate. Even so, the reduction lasts a long time extending over several hours. The experiments of COTTE AND KAHANE (*l.c.*) have shown that on the action of silver sulphate the rate of the reduction increases appreciably.

The authors succeeded in elaborating an exceedingly rapid and exact method for the determination of the nitrate ion by virtue of this catalytical reduction, this was, however, not carried out by distillation of the ammonia, but by the permanganometric back-titration of the non-oxidized part of a measured ferrous salt. This method was described in a previous communication[3].

The investigation of the interference of individual foreign ions revealed that *copper is an equally efficient catalyst as silver*. Nevertheless, the application of copper as catalyst did not furnish satisfactory results, inasmuch as the ferrous hydroxide reduces the copper from divalent to monovalent state. This would, however, not yet exert a disturbing effect as it results in the formation of cuprous ions equivalent to the ferrous salt and the former is in turn oxidized by $KMnO_4$ to cupric state. The error is due to the fact that on acidification the excess of the sulphuric acid partly oxidizes the cuprous-ions, being itself reduced to sulphurous acid. The latter decomposes in the strongly acid medium to sulphur dioxide and water and on boiling the sulphur dioxide is expelled.

The oxidizing effect of sulphuric acid rendered the use of a copper catalyst inapplicable for the permanganometric procedure. However, *considering the* *small sensibility of copper catalysis with respect to foreign ions it seemed reasonable to make use of the catalytic effect of copper for the routine method of distillation,* in which case the disturbing effect, due to the sulphuric acid, exists no more. The experiments actually proved this assumption.

The running down of the reduction can be written as follows:

$$KNO_3 + 8\ Fe(OH)_2 + 6\ H_2O = NH_3 + 8\ Fe(OH)_3 + KOH.$$

Accordingly 8 moles of $Fe(OH)_2$ are needed for the reduction of 1 mole of nitrate. However, for the realization a far greater amount must be employed because the formed ferric hydroxide combines with the ferrous hydroxide in excess, producing ferrous ferric oxide. Thus at least further 4 moles of ferrous hydroxide are needed. Moreover, as the ratio of Fe^{+2} to Fe^{+3} in the formed oxide is very variable[4] according to our investigations 13.5-14 moles of ferrous hydroxide must be employed for the reduction of one mole of nitrate.

Karsten and Grabé[5] on reproducing the method of **Cotte and Kahane** also employed strong alkali concentrations in the case of the catalysed reduction. However, in the course of the elaboration of the permanganometric method it could be established that the application of such an extremely strong alkali concentration is not at all justified. The silver catalysis does not only increase the rate of the reduction, but also enables the use of a less alkaline medium.

THE SOLUTIONS AND APPARATUS NEEDED FOR THE DETERMINATION

Ferrous sulphate solution of 21 per cent. containing 2 ml of concentrated sulphuric acid per litre to inhibit the oxidation of the ferrous iron.

Solution of $CuSO_4 . 5\ H_2O$ (4 per cent.) or $CuCl_2 . 2\ H_2O$ (2.7 per cent.) containing 10 mg Cu^{+2} per ml.

Solution of 30 per cent. sodium hydroxide.

Standard 0.1 *N* hydrochloric acid.

Standard 0.1 *N* carbonate-free sodium hydroxide.

The determination is carried out in a Kjeldahl flask of 500 ml volume. The flask is provided with a rubber stopper and an ordinary spray trap projects down into the bore-hole, the other end of the trap is connected to a condenser. The lower end of the condenser dips into an Erlenmeyer flask into which 25 or 50 ml of standard hydrochloric acid were measured (depending on the quantity of nitrate to be determined).

PROCEDURE

The solution to be determined containing 30-150 mg of nitrate is weighed into the flask. Then 5 ml (50 mg Cu) of the catalyst solution, 50 ml of ferrous sulphate solution, and finally 30 ml of sodium hydroxide solution (30 %) are introduced into the flask. The distilling apparatus should be mounted immediately after the introduction of the alkali and the heating of the reaction mixture begun. After boiling sets in, the distillation is continued for 30 minutes. On completing the distillation the acid excess is titrated with 0.1 *N* standard carbonate-free sodium hydroxide in the presence of methyl red as indicator.

The employing of a blank depends on the purity of the applied reagents. On carrying out the procedure using *pro analysi* pure reagents the whole quantity of the employed hydrochloric acid is recovered. Thus in the case of *pro analysi* reagents the application of blanks is unnecessary. The results are summarized in the following table:

Taken NO_3 mg	Taken 0.1 *N* HCl ml	0.1 *N* NaOH ml	Found NO_3 mg	Error %
31.61	25.31	20.20	31.69	+ 0.24
31.61	25.31	20.18	31.81	+ 0.62
56.05	25.31	16.25	56.24	+ 0.34
56.05	25.31	16.28	55.99	— 0.10
82.95	25.31	11.88	83.28	+ 0.40
82.95	25.31	11.88	83.28	+ 0.40
112.10	50.68	32.63	111.93	— 0.16
112.10	50.68	32.55	112.42	+ 0.29
131.11	50.68	29.50	131.34	+ 0.17
131.11	50.68	29.48	131.46	+ 0.27
146.54	50.68	26.92	147.33	+ 0.54
146.54	50.68	26.97	147.01	+ 0.33

REMARKS RELATING TO THE DETERMINATION

30 ml of 30 per cent. caustic soda affords, after the precipitation of the whole amount of iron and copper, and after the neutralization of the small amount of acid introduced with the ferrous sulphate, approximately 5.5 per cent. free hydroxide concentration, provided that the volume of the nitrate solution does not exceed 15 ml. If the volume of the introduced nitrate solution exceeds 20 ml, 10 mg of solid hydroxide is introduced into the flask to ensure the corresponding alkalinity.

A few pieces of sintered glass should be placed in the vessel as the great quantity of precipitate bumps strongly in the course of the boiling and the mixture even often spurts into the receiver. Thus the use of pieces of sintered glass is indispensable for achieving a quiet boiling.

Only the As^{+3}, Sb^{+3} and Sb^{+5} ions interfere with the determination. On

References p. 419.

oxidizing the trivalent arsenic by hydrogen peroxide to a pentavalent state the determination can be also carried out in the presence of arsenate, provided the excess oxidizing agent has previously been removed by boiling. The Sb^{+3} and Sb^{+5} ions can be precipitated as sulphide.

REDUCTION AND DISTILLATION WITH STEAM

The reduction can be greatly accelerated if the transfer of the ammonia is accomplished with steam distillation. In this case the reduction lasts only 8-10 minutes. This method also enables the determination to be carried out in the presence of a concentration of 1-2 per cent. of free sodium hydroxide. Even on introducing 5 g of solid sodium hydroxide the reduction is completed in the course of 10 minutes. On continuing the reduction for a correspondingly longer period it can be completed under conditions of minimal alkalinity. In one experiment the determination was carried out at pH 10.2 and after 20 minutes distillation a quantitative result was obtained. This points to the fact that the greater alkalinity does not increase the rate of the reduction itself, but only the distillation of the liberated ammonia. Steam distillation warrants the rapid expelling of the ammonia, thus the extent of alkalinity becomes quite indifferent.

SUMMARY

In slightly alkaline medium on the action of copper as catalyst ferrous hydroxide reduces nitrate ions to ammonia. The reduction is quantitative and is suitable for the determination of nitrates. Employing distillation with steam the determination can be carried out in 8-10 minutes. Only the As^{+3}, Sb^{+3} and Sb^{+5} ions interfere with the method.

RÉSUMÉ

En solution faiblement alcaline, en présence de cuivre comme catalyseur, il est possible de réduire les ions nitriques en ammoniac au moyen d'hydroxyde ferreux. La réduction est quantitative et elle permet un dosage des nitrates. Par distillation à la vapeur d'eau, le dosage dure 8 à 10 minutes. Seuls les ions As^{+3}, Sb^{+3} et Sb^{+5}, gênent.

ZUSAMMENFASSUNG

In schwach alkalischer Lösung kann man in Gegenwart von Kupfer als Katalysator mit Hilfe von Ferrohydroxyd Nitrationen zu Ammoniak reduzieren. Die Reduktion ist quantitativ und ermöglicht eine Bestimmung der Nitrate. Wenn man mit Wasserdampf destilliert, dauert die Bestimmung 8-10 Minuten. Nur die Ionen As^{+3}, Sb^{+3} und Sb^{+5} stören.

REFERENCES

[1] J. Cotte and E. Kahane, *Bull. soc. chim.*, (1946) 542.
[2] O. Baudisch and P. Mayer, *Biochem. Z.*, 107 (1920) 1.
[3] Z. G. Szabó and L. G. Bartha, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 33.
[4] L. A. Welo and O. Baudisch, *Phil. Mag.*, (7) 3 (1927) 399.
[5] P. Karsten and C. A. J. Grabé, *Chem. Weekblad*, 44 (1948) 237.

Received November 20th, 1951

THE MICROCHEMICAL ANALYSIS OF FERROUS AND NON-FERROUS ALLOYS

by

G. W. C. MILNER AND W. R. NALL

Bragg Laboratory, Sheffield (England)

I. INTRODUCTION

In a previous communication from this laboratory[1] a new scheme was presented for the microchemical analysis of ferrous alloys. It did not include the determination of lead, but indicated the lines along which investigations had been started. This paper gives details of these investigations and a satisfactory method for the lead determination, together with a more reliable method for the determination of vanadium by replacing diphenylamine with 3:3′ dimethylnaphthidine. For non-ferrous alloys a scheme is outlined for the determination of nickel, manganese, iron, copper and silicon in micro samples of aluminium alloys and a titration procedure is also described for the determination of antimony in micro amounts of tin base white metals. Most of the above methods use the Spekker Absorptiometer together with the micro cells and the microchemical apparatus previously described[1]. A conventional type of microburette was used in the volumetric determination of antimony.

2. FERROUS ALLOYS

A. *Lead*

The maximum amount of lead in leaded steels is generally of the order of 0.4 %, and for the determination of lead in milligram amounts of steels, an absorptiometric method employing the coloured lead dithizone complex appeared to offer the best prospects. In the preliminary work difficulty was encountered from the oxidising action of ferric ions on the dithizone during the extraction procedure with a chloroform solution of this reagent and it proved necessary to remove the iron from solution by an ether extraction procedure before applying the dithizone procedure. A satisfactory method was developed along these lines on 5 mg amounts of sample dissolved in hydrochloric acid, but the ether extractions made the method rather tedious and so possible means of eliminating them were investigated. An improvement in the sensitivity was also considered desirable and so the sample weight was increased to 10 mg. The use of hydroxylamine hydrochloride to reduce the iron to the ferrous state was found to be very effective in removing the iron difficulty in direct extractions with dithizone and the best conditions for extracting the lead dithizonate proved to be those recommended by SNYDER[8]. The partition of the lead complex in the organic phase was not high enough, however, to allow a single extraction procedure to be adopted, but on extracting with four 5 ml and then one 2 ml portion of dithizone reagent complete extraction of the lead from alloys containing up to 0.4 % was always effected. Full details of the recommended method are as follows: —

a. *Reagents*

Hydroxylamine hydrochloride (10%): — dissolve 10 g of analar quality reagent in water and dilute to 100 ml.

Sodium potassium tartrate (10 %): — dissolve 10 g of reagent in water and dilute to 100 ml.

Solution "A": — prepare by mixing 500 ml 50% ammonia (v/v), 100 ml 1 % sodium sulphite and 50 ml 10 % potassium cyanide.

Dithizone solution (0.006 %): — for the preparation of 500 ml, dissolve 30 mg of dithizone in about 25 ml of chloroform and extract twice in a large separating funnel with two 100 ml portions of 2 % (v/v) ammonia. Reject the chloroform layer and wash the combined aqueous layer with about 20 ml of chloroform. Reject this washing. Add 250 ml of chloroform to the separating funnel and make the ammoniacal solution just acid by the dropwise addition of concentrated hydrochloric acid. Shake and separate off the chloroform layer. Add a second 250 ml of chloroform and extract the residual dithizone. Combine the two chloroform solutions and wash several times with water. Reject the washings and filter the resulting solution through a Whatman no. 41 filter paper into an amber bottle for storage.

b. *Range*

For lead percentages up to about 0.4%.

c. *Procedure*

Dissolve 10 mg of sample in 0.8 ml of hydrochloric acid (sp. gr. 1.16) in a micro conical beaker by heating gently. Oxidise by adding 1 ml of hydrogen peroxide (100 volume), simmer to destroy the excess peroxide and then transfer to a suitable separating funnel with about 10 ml of water. Add 1 ml 10 % hydroxylamine hydrochloride, 5 ml 10 % sodium potassium tartrate and 3 drops of thymol blue indicator, mixing after each addition. Then add ammonium hydroxide (sp. gr. 0.88), to change the colour of the indicator from yellow to green, followed by 65 ml of Solution "A". Stopper the funnel and invert to mix. Add 5 ml of the 0.006 % solution of dithizone in chloroform and shake continuously for about 30 seconds. Allow the two layers to separate and run the chloroform layer into a 25 ml volumetric flask. Repeat this process with three other 5 ml and finally one 2 ml portion of dithizone solution. Wash the separating funnel with 2 ml of chloroform, transfer the washings to the 25 ml volumetric flask and then make the solution up to the graduation mark by the addition of chloroform from a burette. Mix the resulting solution thoroughly and filter a portion through a dry Whatman no. 41 filter paper into a dry conical flask. Fill a 2 cm micro cell with the solution and measure the absorption using Ilford 603 filters and an instrument setting of 1.0. Also carry out a blank determination on a 10 mg sample of high purity iron and determine the percentage of lead in the sample by referring the difference absorption reading to the appropriate calibration graph.

d. *Calibration*

i. *Standard lead solution*

Dissolve 0.1 g of pure metallic lead in the minimum amount of nitric acid and accurately dilute to 1 litre with water. Dilute 50 ml of this solution to 500 ml with water and mix thoroughly.

1 ml = 0.00001 g of lead

ii. *Procedure*

Dissolve 100 mg of pure iron in 8 ml of hydrochloric acid (sp. gr. 1.16) and 8 ml hydrogen peroxide (100 volumes). Simmer to destroy the excess peroxide, quantitatively transfer the solution to a 100 ml volumetric flask and dilute to the mark with water. Mix thoroughly, transfer 10 ml aliquots to separating funnels and add the following volumes of standard lead solution to give suitable lead percentages: —

Volume of standard solution in ml	0	1	2	3	4
Lead percentage	0	0.1	0.2	0.3	0.4

Apply Procedure (c) to each solution. Subtract all Spekker readings from the reading for the sample containing no added lead and plot the difference readings against the lead percentage to produce linear calibration graphs.

RESULTS

On applying this procedure to 10 mg amounts of standard steels, no interference was encountered from the usual alloying constituents and good agreement was always obtained with the accepted chemical results as shown in Table I.

TABLE I

COMPARISON OF LEAD RESULTS BY THE DITHIZONE METHOD WITH CHEMICAL FIGURES

Sample no.	Percentage Composition								
	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	C	Pb* (Chemical)	Pb (DM)
B.C.S. 212	0.13	0.73	0.04	0.017	—	0.10	0.415	0.28	0.275
1	0.26	0.67	3.43	0.23	0.05	0.12	—	0.14	0.155
2	0.21	1.45	0.22	0.16	0.28	0.23	—	0.15	0.16
3	0.26	0.37	4.38	1.18	0.21	0.14	—	0.22	0.23
4	0.17	1.17	0.58	0.64	0.21	0.07	—	nil	0.01
5	0.17	1.33	0.07	0.05	0.08	0.09	—	0.12	0.13

B. *Vanadium*

Two absorptiometric methods were previously reported for this determination, one of which was applicable to all types of steels, but involved the separation of the vanadium by precipitation and the other was a direct method applicable to all types except steels high in tungsten. This latter method was the most important since it enabled the rapid determination of vanadium in the majority of steels, but considerable experience with it showed that the results were not very reliable. The incomplete removal of hydrogen peroxide was thought to be causing most of the trouble, since simmering gently for 15 minutes does not necessarily guarantee the complete destruction of excess peroxide. The procedure was therefore modified to include the oxidation of the vanadium to the necessary valency state by adding a slight excess of potassium permanganate, the excess being then removed by the careful addition of sodium nitrite in the presence of urea before adding diphenylamine to form the colour. More reproducible results were obtained under these new conditions, but the intensity of the final coloured solution gradually faded with time. Unsuccessful attempts were made to improve the stability of the final solution by varying the sulphuric and phosphoric acid concentrations and it was finally concluded that even under optimum conditions the diphenylamine colour was relatively unstable compared with the colours in the determinations of the other elements. It was therefore decided to investigate other possible reagents to replace diphenylamine in this determination.

---

* The chemical results were obtained by the method of British Standard 1121: Part 1 (1943).

Recently BELCHER studied the properties 3 : 3′ dimethylnaphthidine (3 : 3′-dimethyl-4 : 4′-diamino-1 : 1′ dinaphthyl) and observed the great stability of its red oxidised form when used as the indicator in the titration of zinc with potassium ferrocyanide[3]. Whereas the colours of naphthidine and *o*-dianisidine faded within a few hours after passing the titration end point that of 3 : 3′ dimethylnaphthidine only showed signs of fading after a few days. BELCHER[11] also recently recommended the use of 3 : 3′ dimethylnaphthidine in a spot test for vanadium. Moreover the excellent properties of the oxidised form of this reagent caused us to attempt the replacement of diphenylamine by it in the vanadium method. Preliminary experiments with 0.5 ml of 0.5% solution of the reagent in glacial acetic acid gave encouraging results, excepting that slight red colorations were always produced in vanadium-free solutions. This difficulty was greatly diminished by decreasing the reagent strength to 0.01 % and moreover with this strength the intensity of the colours produced by vanadium containing steels were found to be perfectly stable and quantitative for about 40 minutes. Full details of the recommended method are as follows: —

a. *Reagents*

3 : 3′ dimethylnaphthidine (0.01 %) — dissolve 1 mg of the reagent in 10 ml of glacial acetic acid.

Sulphuric acid (30 %) — cautiously add 30 ml sulphuric acid (sp.gr. 1.84) to 70 ml water and cool.

Urea (10 %) — Dissolve 10 g of urea in water and dilute to 100 ml

Sodium nitrite (0.5 %) — dissolve 0.5 g of sodium nitrite in 100 ml water.

Phosphoric acid (70 %) — Add 70 ml phosphoric acid (sp.gr. 1.75) to 30 ml water, mix well and cool.

Spekker acid (12.5 % v/v) — cautiously add 15 ml sulphuric acid (sp.gr. 1.84) to approximately 50 ml water and cool. Add 15 ml phosphoric acid (sp.gr. 1.75), cool, and dilute to 100 ml. Take 25 ml and dilute to 200 ml with water.

b. *Range*

For vanadium contents up to approximately 1.0 %.

c. *Procedure*

1. Vanadium only — dissolve 1.0 mg of sample in 0.5 ml, 12.5 % Spekker acid by warming gently, then oxidise with 1 drop of nitric acid (sp. gr. 1.42). Evaporate to fumes of sulphuric acid, cool and add 1.0 ml of water.

2. Composite scheme of analysis — dissolve 15.0 mg of sample in 2.0 ml of 50 % v/v Spekker acid and then oxidise with 3 drops of nitric acid (sp. gr. 1.42). Evaporate to fumes of sulphuric acid, cool and dilute to 15 ml with water. Take a 1.0 ml aliquot for the determination of vanadium and reserve the rest of the solution for the determination of the other elements.

To the 1.0 ml of sample solution add 1.0 ml of 30% sulphuric acid and 2 drops (0.1 ml) of *N*/100 ferrous sulphate solution in 1 % sulphuric acid. Then add 0.03 % potassium permanganate solution dropwise until a faint pink colour persists (1 or 2 drops). Add 0.5 ml, 10 % urea solution, reduce the excess permanganate with 1 drop of 0.5 % sodium nitrite solution and add 1 drop in excess. Then add 2.0 ml 70 % v/v phosphoric acid, mix well and add 0.5 ml of 0.01 % dimethylnaphthidine in glacial acetic acid. Allow to stand for 5 minutes and measure the absorption of the solution in appropriate micro cells, using Wratten 74 filters and an instrument setting of 1.0. Measure the absorption of 1 mg of pure iron similarly treated as a reagent blank and relate the difference reading to a calibration graph to obtain the percentage of vanadium in the sample.

d. *Calibration*

i. *Standard vanadium solution*

Dissolve 0.3445 g of pure ammonium vanadate in distilled water by warming slightly. Cool and then accurately dilute to 1 litre with water. Take a 10 ml aliquot of this solution, dilute to 100 ml with water and mix thoroughly.

1 ml contains 15 micrograms of vanadium.

ii. *Procedure*

Dissolve several 15 mg portions of pure iron in 2.0 ml aliquots of 50 % Spekker acid, oxidising each with 3 drops of nitric acid (sp. gr. 1.42). Evaporate each to fumes of sulphuric acid, cool and add the following volumes of standard vanadium solution to give suitable vanadium percentages: —

Vol. of vanadium solution in ml	0	1	2	4	6	8	10
Vanadium percentage	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

Dilute each solution to 15 ml with water using a graduated flask and mix thoroughly. Take a 1.0 ml aliquot from each solution and then complete as in Procedure (c). Subtract all Spekker readings from the reading for the sample containing no added vanadium and plot the difference readings against the vanadium percentage to produce linear calibration graphs.

References p. 437.

RESULTS

The most suitable standard steels for testing out the above procedure were the British Chemical Standards Steels especially the new low alloy standards no. 251 to 258 inclusive. In all cases results for the vanadium content were obtained agreeing closely with the reported vanadium figures as shown in Table II.

TABLE II

COMPARISON OF VANADIUM RESULTS BY THE ABOVE PROCEDURE WITH CHEMICAL RESULTS

	Percentage Composition							
Sample no.	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Dimethyl-naphthidine
B.C.S. 251	0.013	0.165	5.15	0.044	0.185	0.09	0.034	0.02
B.C.S. 252	0.24	0.016	4.10	0.20	0.007	0.11	0.46	0.44
B.C.S. 253	0.18	0.35	2.92	0.35	0.95	0.49	0.22	0.21
B.C.S. 254	0.295	0.525	2.08	0.535	1.29	0.11	0.52	0.49
B.C.S. 255	0.62	1.11	0.56	0.96	1.41	0.24	0.26	0.26
B.C.S. 256	0.13	1.21	0.185	2.34	0.535	0.23	0.36	0.36
B.C.S. 257	0.37	1.42	0.84	1.72	0.32	0.30	0.11	0.11
B.C.S. 258	0.81	0.79	0.048	3.07	0.42	0.18	0.64	0.68

3. ALUMINIUM ALLOYS

Separate absorptiometric methods for the determination of iron, manganese, copper, nickel and silicon in small amounts of aluminium alloys have been developed, the first four also constituting a composite scheme of analysis. It proved impossible to include silicon in the latter scheme because a specialised opening out treatment in platinum crucibles was required to avoid any pick up of silicon from glassware. The methods for manganese, copper and nickel were based on the reactions used in the determination of these elements in macro amounts of aluminium alloys[4] and wherever possible the reagent solutions used in the macro determinations have been incorporated. An entirely new method was developed, however, for the determination of iron using the green colour given by nitroso-R-salt with ferrous iron[5]. In this method the iron is reduced with hydroxylamine hydrochloride and then the complex formed with nitroso-R-salt in an acetate buffered solution. Interference from nickel and copper is prevented by the addition of potassium cyanide. The method for silicon differs from the macro method in that the yellow silicomolybdate complex is reduced to the more sensitive molybdenum blue by ferrous sulphate in the presence of oxalic acid. Wherever possible difference methods have been developed using solutions of pure aluminium metal for the blank-solutions. In the nickel determination, however, it was necessary to apply the correction curve technique because of the interfering absorption of any copper in the alloys. Full details of the different procedures are as follows:—

References p. 437.

The elements manganese, copper, nickel and iron are determined by taking aliquots from a stock solution prepared from 10 mg of sample. Prepare this solution by dissolving 10 mg of sample in 0.5 ml of 40 % sodium hydroxide solution in a 10 ml pyrex conical beaker by warming very gently. Then evaporate down carefully to a final volume of about 0.25 ml. Add 1 ml of 40 % nitric acid and warm to complete the solution. Cool, dilute to 10 ml with water and mix thoroughly.

A. *Copper*

a. *Reagents*

Gum-citrate-ammonia solution: — mix together 56 ml 50 % (w/v) citric acid solution, 30 ml of water, 85 ml 17 *N* ammonium hydroxide and 20 ml 2 % gum arabic solution.

Sodium diethyldithiocarbamate (0.5 %): — Dissolve 0.5 g of sodium diethyldithiocarbamate in 100 ml of water and filter through a paper pulp pad.

b. *Range*

For copper percentages up to approximately 5.0 %.

c. *Procedure*

Pipette a 0.5 ml aliquot of the stock solution into a 10 ml conical beaker. Add 2.5 ml of the gum-citrate-ammonia solution, 1.0 ml of water and 1.0 ml of 0.5 % sodium diethyldithiocarbamate solution. Mix the solution thoroughly and measure its absorption in an appropriate micro cell using Ilford 601 filters and an instrument setting of 1.0. Similarly determine the absorption of a 0.5 ml aliquot of a pure aluminium solution carried through the above procedure. Refer the absorption difference reading to the appropriate calibration graph to obtain the percentage of copper in the alloy.

d. *Calibration*

i. *Standard copper solution*

Dissolve 100 mg of pure copper metal in the minimum amount of nitric acid and dilute to 1 litre with water.

1 ml contains 0.0001 g of copper.

ii. *Procedure*

Range up to 2.0 % copper.

Dissolve several 10 mg portions of pure aluminium metal in 0.5 ml aliquots of 40 % sodium hydroxide solution, oxidising each with 1.0 ml portions of 40 % nitric acid as before. Add the following amounts of standard copper solution to cover the required range and then dilute each solution to 10 ml with water: —

Volume of std. solution in ml	0	0.5	1.0	1.5	2.0
Copper percentage	0	0.5	1.0	1.5	2.0

Take 0.5 ml aliquots from each solution, form the coloured copper complex as above and measure the absorption of each solution in a 3 cm micro cell. Subtract all absorption measurements from the value for the solution containing no added copper. Plot the difference readings against the copper percentage to obtain a linear calibration graph.

Range up to 5.0 % copper.

Repeat the above using the following amounts of the standard copper solution to cover the greater range: —

Volume of std. solution in ml	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Copper percentage	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0

After diluting to 10 ml with water, take 0.5 ml aliquots and complete exactly as for the 2 % range but using 1.0 cm cells for the absorption measurements.

B. *Nickel*

a. *Reagents*

Ammonium citrate-dimethylglyoxime: — dissolve 14 g of citric acid in 54 ml of water. In a separate beaker dissolve 40 mg of dimethylglyoxime in 32 ml of 17 *N* ammonium hydroxide. Cautiously add the latter solution to the citric acid solution whilst cooling.

N/160 Iodine solution: — Dissolve 5 g potassium iodide in 5 ml water, then add approx. 1.5 g iodine, when in solution dilute to 500 ml. Take a 25 ml aliquot and dilute to 100 ml to give an approx. *N*/160 solution.

b. *Range*

For nickel percentage up to approximately 3%.

c. *Procedure*

Pipette a 0.5 ml aliquot of the stock solution into a 10 ml conical beaker. Add 2 ml *N*/160 iodine followed by 2.5 ml of the ammonium citrate dimethylglyoxime reagent, mixing thoroughly after each addition. Measure the absorption of the solution in a suitable micro cell using Ilford 601 filters and an instrument setting of 1.0. Repeat the above on a 0.5 ml aliquot taken from the solution of 10 mg of pure aluminium metal to give reagent blank absorption measurement. Obtain the difference reading and correct for the effects due to copper in the sample by subtracting the absorption determined from the copper correction graph. Refer the corrected difference reading to the appropriate calibration graph to give the percentage of nickel in the sample.

d. *Calibration*

i. *Standard nickel solutions*

Solution B: — dissolve 50 mg of pure nickel metal in the minimum amount of nitric acid and dilute to 1 litre with water.

1 ml is equivalent to 0.5% nickel on a 10 mg sample weight.

Solution A: — dilute 100 ml of solution B to 250 ml with water and mix thoroughly. 0.5 ml is equivalent to 0.1 % nickel on a 10 mg sample weight.

Standard copper solution for preparation of correction graph: — dissolve 0.1 g of pure copper metal in the minimum amount of nitric acid and dilute to 1 litre with water. 1 ml contains 0.0001 g of copper.

ii. *Procedure*

Range up to 1 % nickel.

Weigh out seven 10 mg portions of pure aluminium metal into 10 ml conical beakers and dissolve each in 0.5 ml of 40 % sodium hydroxide solution. Then add 1.0 ml of 40 % nitric acid to each and warm to complete solution. Add the following volumes of standard nickel solution A to cover the required range and then dilute each solution to 10 ml with water.

Volume of std. solution A in ml	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Nickel percentage	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

Take 0.5 ml aliquots from each solution, form the nickel coloured complex exactly as in Procedure (c) above and measure the absorption of each solution in a 3 cm micro cell. Subtract all absorption measurements from the value for the solution containing no added nickel. Plot the difference readings against the nickel percentage to obtain a linear calibration graph.

Range up to 3 % nickel.

To seven 10 mg portions of pure aluminium dissolved as above, add the following volumes of standard nickel solution B to cover the required range and dilute each solution to 10 ml with water.

Volume of std. solution B in ml	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
Nickel percentage	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0

Take 0.5 ml aliquots and complete exactly as for the 1 % range, but using 1.0 cm cells for taking the absorption measurements.

Correction graph for up to 5 % copper.

Repeat the procedure for determining the nickel calibration graphs, but adding suitable amounts of the standard copper solution to give 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 and 5.0 % copper. Measure the absorptions of these solutions with 1 cm and 3 cm micro cells and obtain linear calibration graphs on plotting difference absorption readings against the copper percentage.

C. *Iron*

a. *Reagents*

Hydroxylamine hydrochloride (10 %), sodium acetate (25 %), potassium cyanide (1 %), nitroso-R salt (0.2 %).

b. *Range*

For iron percentages up to approximately 1.0 %.

c. *Procedure*

Pipette a 2.0 ml aliquot of the stock sample solution into a 10 ml conical beaker Add 1 ml of 10 % hydroxylamine hydrochloride, 1 ml of 25 % sodium acetate, 0.5 ml of 1 % potassium cyanide and 0.5 ml of 0.2 % nitroso-R salt, mixing thoroughly after each addition. Measure the absorption in the appropriate micro cell using Ilford 606 filters and an instrument setting of 1.0. Similarly determine the absorption of a 2.0 ml aliquot from a pure aluminium solution carried through the above procedure. Refer the difference absorption reading to the appropriate calibration graph to obtain the percentage of iron in the alloy.

d. *Calibration*

i. *Standard iron solution*

Dissolve 25 mg of pure metallic iron in the minimum amount of hydrochloric acid and dilute to 1 litre with water.

1 ml is equivalent to 0.25 % iron on a 10 mg sample weight.

ii. *Procedure*

Dissolve six 10 mg portions of pure aluminium in 0.5 ml aliquots of 40 % sodium hydroxide, oxidising each with 1 ml portions of 40 % nitric acid as before. Add the following amounts of standard iron solution to cover the required range and dilute each solution to 10 ml with water.

Volume of std. solution in ml	0	0.5	1	2	3	4
Iron percentage	0	0.125	0.25	0.50	0.75	1.0

Take 2.0 ml aliquots from each solution, form the iron complex as above and measure the absorption of each solution in 3 and 2 cm micro cells. Subtract all absorption measurements from the solutions containing no added iron. Plot the difference readings against the iron percentage to obtain linear calibration graphs.

D. *Manganese*

a. *Reagents*

Acid mixture: — mix together 25 ml of water, 25 ml of nitric acid (sp. gr. 1.42), 25 ml of phosphoric acid (sp. gr. 1.75).

Sodium nitrite (2 %): — dissolve 2 g of reagent in 100 ml of water.

Potassium periodate (7.5%): — dissolve 7.5 g of reagent in 100 ml of 25 % sulphuric acid.

b. *Range*

For manganese contents up to about 1 %.

c. *Procedure*

Pipette a 2.5 ml aliquot of the stock sample solution into a 10 ml conical flask, add 2 ml of the acid mixture and 2 ml of the potassium periodate solution. Bring the solution to the boil, continue boiling gently until the permanganate colour begins to develop and boil for a further few minutes to ensure the full development of the colour. Cool, dilute to 5 ml with water and mix thoroughly. Measure the absorption using the appropriate micro cells, Wratten no. 74 filters and an instrument setting of 1.0. Then reduce the solution in the cell by adding one drop of the 2 % sodium nitrite solution and mixing thoroughly. Measure the absorption of the reduced solution using exactly the same instrument conditions as before. Obtain the percentage of manganese in the sample by referring the difference reading to the appropriate calibration graph.

d. *Calibration*

i. *Standard manganese solution*

Dissolve 57.5 mg of pure potassium permanganate in water and decolourise with a few drops of sulphurous acid. Boil off excess of the sulphurous acid and dilute the solution to 1 litre with water.

0.5 ml is equivalent to 0.1 % manganese on a 10 mg sample weight.

ii. *Procedure*

Dissolve eight 10 mg portions of pure aluminium in 0.5 ml aliquots of 40 % sodium hydroxide and acidify with 1 ml portions of 40 % nitric acid. Add the following volumes of standard manganese solution to cover the required range and dilute each solution to 10 ml with water:

Volume of std. solutions in ml	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.5	5.0
Manganese percentage	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	1.0

FIGURE 1

Dissolve 10 mg of sample in 0.5 ml of 40 % sodium hydroxide and evaporate down to a volume of 0.25 ml. Add 1 ml of 40 % nitric acid and warm to complete solution. Cool, dilute to 10 ml in a graduated flask and mix thoroughly.

MANGANESE

Take 2.5 ml (= 2.5 mg)
Add 2.0 ml of nitric-phosphoric acid mixture
2.0 ml of 7.5% potassium periodate in 25 % sulphuric acid
Bring to the boil to cause development of colour
Continue boiling for a few minutes to ensure full development.
Cool and dilute to 5 ml with water.
Reading in a micro cell using Wratten 74 filters and an instrument setting of 1.0.
Reduce with 1 drop of 2 % sodium nitrite and read in the same cell to give the blank.

IRON

Take a 2.0 ml (= 2.0 mg)
Add the following solutions:
1.0 ml 10 % hydroxylamine hydrochloride
1.0 ml 25% sodium acetate
0.5 ml 10 % potassium cyanide
0.5 ml 0.2 % nitroso-R-salt
Mix well and read in a micro cell using Ilford 606 filters and an instrument setting of 1.0.

NICKEL

Take 0.5 ml (= 0.5 mg)
Add the following solutions:
2 ml *N*/160 iodine
2.5 ml ammonium citrate-dimethylglyoxime reagent
Mix well and read in a micro cell using Ilford 601 filters and an instrument setting of 1.0.

COPPER

Take 0.5 ml (= 0.5 mg)
Add the following solutions:
2.5 ml gum-citrate-ammonia mixture
1.0 ml water
1.0 ml 0.5 % sodium diethyl dithiocarbamate
Mix well and read in a micro cell using Ilford 601 filters and an instrument setting of 1.0.

Take a 2.5 ml aliquot from each solution, form the permanganate colour as above and measure the absorption of each solution in a 3 cm micro cell. Subtract all absorption measurements from the solution containing no added manganese and plot the difference readings against the manganese percentage to obtain a linear calibration graph.

The above four methods for the determination of copper, nickel, iron and manganese also constitute a composite scheme of analysis which is conveniently summarised in Fig. 1.

E. *Silicon*

It proved necessary to develop a separate method for the determination of this element on a 10 mg sample weight, since the only satisfactory solution technique involved the use of platinum crucibles to avoid the pick up of silicon from glassware. Moreover, the attack of 0.5 ml of 40 % sodium hydroxide on 10 mg of sample, as recommended in the composite scheme, appeared to be insufficient to give a true solution of the silicon, especially in alloys containing more than 1.5 % of this element. A more drastic attack was, therefore, introduced by adding 1 ml of 40 % sodium hydroxide to the sample in a 5 ml platinum crucible and evaporating slowly down to a thick paste. The most convenient method of adding the 1 ml of 40 % sodium hydroxide was by means of a fast delivery 1 ml glass pipette, making the addition as quickly as possible so as to minimise any attack on the glass. After each addition the pipette was immediately washed out with water and by this technique the pick up of silicon from glass was greatly minimised.

Under the above conditions it was necessary to add 2.25 ml of 40 % nitric acid to the crucible to give a solution having a suitable pH value for the formation of the silicomolybdate complex on the addition of 1.0 ml of 2.5 % ammonium molybdate. The addition of the nitric acid had to be carried out very carefully because of the terrific heat generated and the best technique consisted of adding it dropwise from a burette whilst carefully stirring with a platinum rod. The intensity of the yellow silicomolybdate complex produced by the silicon in such small amounts of alloys proved to be insufficient for this determination, but the difficulty was overcome by reducing the complex to the very sensitive molybdenum blue colour by ferrous ammonium sulphate in the presence of oxalic acid. Full details of the finally recommended method are as follows: —

a. *Reagents*

Sodium hydroxide (40 %), nitric acid (40 %), ammonium molybdate (2.5 %), oxalic acid (3.5 %), ferrous ammonium sulphate (3 %).

b. *Range*

For silicon percentages up to approximately 6.0 %.

c. *Procedure*

Weigh 10 mg of sample into a 5 ml platinum crucible and add 1 ml of 40 % sodium hydroxide by a fast delivery 1 ml pipette. Warm cautiously at first until the initial vigorous reaction has subsided and then evaporate slowly down to a thick paste. Cool slightly and add 2.25 ml of 40 % nitric acid dropwise from a burette whilst carefully stirring with a platinum rod. Transfer the resultant solution to a 10 ml volumetric flask, dilute to the mark with water and mix thoroughly. Pipette a 0.5 ml aliquot into a 10 ml microbeaker, add 2.0 ml of water and 1.0 ml of 2.5 % ammonium molybdate solution. Mix and allow to stand for 10 minutes to enable the yellow silicomolybdate complex to form. Then add 1.0 ml of 3.5 % oxalic acid solution followed immediately by 0.5 ml of 3 % ferrous ammonium sulphate solution and mix thoroughly. Measure the absorption of the solution using Ilford 606 filters, an instrument setting of 1.0 and appropriate micro cells. Repeat the above procedure on a 10 mg portion of pure aluminium metal to give a reagent blank absorption measurement. Obtain the percentage of silicon in the alloy by referring the difference reading to the appropriate calibration graph.

d. *Calibration*

i. *Standard silicon solution*

Weigh 0.8562 g of finely ground (100 mesh) pure silica which has previously been ignited at 1000° C. Fuse in a platinum crucible with 5 g of anhydrous sodium carbonate. Extract with 100 ml of water in a nickel beaker and filter through a paper pulp pad, washing with 1 % sodium carbonate solution. Collect the filtrate and washings in a 1 litre graduated flask, dilute to the mark with water and mix thoroughly. Finally dilute 30 ml of this solution to 500 ml with water.

1 ml is equivalent to 0.24 % silicon on 10 mg.

ii. *Procedure*

Range up to about 1.0 % silicon.

Weigh six 10 mg portions of pure aluminium metal into separate 5 ml platinum crucibles and dissolve in 1 ml aliquots of 40 % sodium hydroxide. Then add 2.25 ml of 40 % nitric acid to each from a burette whilst mixing continuously. Transfer the resultant solutions to 10 ml volumetric flasks and add the following volumes of standard silicon solution to cover the required range.

Volume of std. solution in ml	0	1	2	3	4	5
Silicon percentage	0	0.24	0.48	0.72	0.96	1.20

Dilute each solution to 10 ml with water, take 0.5 ml aliquots and form the molybdenum blue complex as described in Procedure (c). Measure the absorption of each solution in a 3 cm micro cell using the correct instrument conditions. Subtract all readings from the value for the solution containing no added silicon and plot the difference readings against the silicon percentage to produce a linear calibration graph.

Range up to 6.0% silicon.

To four 10 mg portions of pure aluminium dissolved as above, add the following volumes of the undiluted silicon solution to cover the required range and dilute each solution to 10 ml with water.

Volume of standard solution	0	0.5	1.0	1.5
Silicon percentage	0	2.0	4.0	6.0

Take 0.5 ml aliquots and complete exactly as for the 1 % range, but use 1 cm and 0.5 cm micro cells for taking the absorption measurements.

RESULTS

The above methods were thoroughly tested by applying them to the analysis of small amounts of different types of accurately analysed aluminium alloys. The following four alloys were chosen for this work: — (1) B.C.S. no. 216 — Duralumin Alloy Type, (2) B.C.S. Aluminium Alloy "A", (3) Aluminium "Y" Alloys and (4) Alloy to Specification D.T.D. 479. The analytical results obtained by the micro methods are summarised in Table III and in all cases a fairly close agreement was obtained with the standard figures for these elements produced by standard chemical methods of macro analysis. Also after extensive applications of these methods to most types of aluminium alloys, excepting aluminium silicon alloys, it was possible to formulate the limits of accuracy shown in Table IV to be expected in the determination of each element. When all necessary reagent solutions have been prepared, approximately 3 hours working time is required to complete the determination of the above five elements on a total of 20 mg of alloy.

TABLE III

RESULTS OBTAINED BY APPLYING MICRO METHODS TO STANDARD ALUMINIUM ALLOYS

Alloy	Percentage of Elements Determined					Other Elements Present		
	Si	Ni	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti
(1) B.C.S. 216								
Std. Analysis	0.71	0.22	0.81	4.15	0.54	0.52	0.27	0.08
Micro Analysis	0.70	0.22	0.79	4.0	0.545			
(2) B.C.S. A								
								Pb
Std. Analysis	0.39	1.85	0.51	4.68	nil	1.34	2.37	1.51
Micro Analysis	0.39	1.82	0.49	4.68	nil			
(3) "Y"								
Standard Analysis	0.61	0.05	0.70	4.00	0.69	0.32	0.20	—
Micro Analysis	0.63	0.04	0.70	3.85	0.69			
(4) D.T.D. 479								
Standard Analysis	0.90	2.33	0.95	5.10	nil	2.14	0.20	—
Micro Analysis	0.89	2.35	0.93	5.26	nil			

4. TIN BASE WHITE METALS

Antimony

BELCHER[6] recently recommended α-naphthaflavone as a very suitable reversible indicator in titrations of macro amounts of trivalent arsenic with standard potassium bromate solutions. We have also found this indicator satisfactory in the volumetric determination of the small amounts of antimony occurring in micro samples of tin base white metals. Under these circumstances, however,

TABLE IV

ACCURACY OBTAINED ON APPLYING THE MICRO METHODS TO ALUMINIUM ALLOYS

Element	Range of Method	Variations from Standard Figures
Copper	0—2.0%	±0.08 %
	0—5.0 %	±0.15 %
Nickel	0—1.0 %	±0.02 %
	0—3.0 %	±0.03 %
Iron	0—1.0 %	±0.02 %
Manganese	0—1.0 %	±0.015 %
Silicon	0—1.0 %	±0.02 %
	0—6.0 %	±0.10 %

it proved necessary to titrate with an $N/10$ potassium bromate solution delivered from a microburette[7] of 0.14 ml total capacity and reading to 0.0007 ml. Essentially the method consists of dissolving 10 mg of the alloy in sulphuric acid and titrating the antimony after heating to strong fumes of sulphuric acid to ensure that the antimony is completely in the reduced form. At the titration end point the indicator changes in colour from yellow to brown and this change is easily visible in a 5 ml volume of solution providing efficient stirring is used. Two distinct changes occur in the neighbourhood of the end point, however, since shortly after the colour change from yellow to brown the indicator precipitates as a flocculent brown precipitate. We have taken the end point to correspond with the first appearance of the brown colour and under these conditions the indicator gives rise to a small constant indicator blank which has to be subtracted from the volume of each titre. Two types of stirrer were found to be efficient in mixing the solution during the titrations — (1) A vacuum operated micro stirrer[8] and (2) A paddle-shaped stirrer of perspex (blades 2.5 mm long and 3 mm wide) driven by a small 12 volt motor.

Full details of the finally recommended procedure are as follows: —

a. *Reagents*

Tartrate-bromide mixture: — dissolve 0.4 g of potassium sodium tartrate and 0.1 g of potassium bromide in 100 ml of water.

Indicator solution — dissolve 20 mg of α-naphthaflavone in 10 ml of absolute alcohol.

Potassium bromate ($N/10$) — dissolve 2.784 g of potassium bromate in water and dilute to 1 litre in a standard graduated flask.

1 microlitre of this solution (1λ) — 6.088 μg of antimony.

b. *Range*

For antimony percentages up to approximately 8.0 %.

c. *Procedure*

Weigh out 10 mg of sample for alloys containing more than 2 % antimony and 20 mg for those with less than this percentage. Transfer to a 10 ml tall form beaker and add 1 ml of 50 % sulphuric acid. Heat gently at first to remove water, then cover the beaker with a coverglass and fume strongly for about 30 minutes. Cool, add 5 ml of the tartrate-bromide solution and mix thoroughly. Add 4 drops of the α-naphthaflavone indicator and titrate with the *N*/10 potassium bromate solution until the indicator just turns brown in colour. Repeat the titration using the reagents only to obtain the indicator blank titre and subtract this value from the volume of potassium bromate used in the titration of the antimony. Stir all solutions efficiently throughout the titration.

d. *Calculation of results*

Potassium bromate is a primary standard with 1 λ of *N*/10 solution equivalent to 6.088 μg of antimony.

If *v* is the volume of potassium bromate solution used in the titration in microlitres (λ).

$$\text{Then percentage of antimony in sample} = \frac{v \times 6.088 \times 100}{\text{wt. of sample in } \mu\text{g}}$$

RESULTS

This method had been extensively tested out on various white metals by using samples with reliable antimony figures determined on the macro scale by the A.S.T.M. method[9]. The results are summarised in Table V and in all cases the figures obtained on the micro scale were found to agree fairly closely with the accepted figures for antimony.

TABLE V

COMPARISON OF ANTIMONY RESULTS BY THE MICRO PROCEDURE WITH THE ACCEPTED FIGURES

Sample no.	Percentage Composition							Average figures for many Sb determinations	
	Cu	Pb	Zn	Fe	Cd	Ni	Sn	(1) Macro	(2) Micro
1	3.20	0.05	—	0.04	—	—	Rest	8.40	8.52
2	3.17	0.08	—	—	0.85	0.10	Rest	6.45	6.45
3	0.21	4.54	27.86	—	—	—	Rest	2.04	1.97
4	1.30	0.35	22.93	—	—	—	Rest	0.54	0.50

5. CONCLUSIONS

The microchemical methods of metallurgical analysis outlined in this paper, together with those of a previous publication from this laboratory, have enabled the determination of much valuable information concerning the composition of a wide variety of small metallic components frequently submitted for analysis. They permit a complete analysis of any type of alloy steel on less than 100 mg of sample, but methods for the determination of only five of the normally occuring constituents of aluminium alloys have so far been investigated by us. A procedure for the determination of zinc in small amounts of aluminium alloys has been reported, however, by other workers[10], thus leaving the determination of the constituents magnesium, titanium, etc., still outstanding. It is hoped to carry out investigations for the determination of these elements at some future date.

Very little need has so far arisen for methods for the complete analysis of small white metal samples, since the very occasional samples received for analysis have required results for antimony and tin only. The determination of the latter element has been easily accomplished by modifying the existing macro method and reducing a 15 mg sample dissolved in hydrochloric acid with a nickel spiral, cooling under an inert atmosphere and then titrating the tin with a standard *N*/50 iodine solution using starch as the indicator. All the above methods have been developed so that they can be readily put into operation by any laboratory possessing an absorptiometer and normal available micro analysis equipment. Moreover, any competent analyst should be able to carry out the manipulations without any previous training.

The results of unpublished experimental work carried out by Mr. C. WHALLEY, a former member of this laboratory, have been used in the development of some of the methods for aluminium alloys. Thanks are due to Mr. R. BELCHER, Lecturer in Analytical Chemistry, Birmingham University, for supplying the 3 : 3′ dimethylnaphthidine reagent and acknowledgement is made to the Admiralty for permission to publish.

SUMMARY

Satisfactory methods are described for the determination of certain of the alloying constituents in small quantities of steels, aluminium alloys and white metals. In steels, lead is determined by using an extraction procedure with dithizone, whereas the stable colour produced by vanadium with 3 : 3′ dimethylnaphthidine is used for determining this element. In aluminium alloys, absorptiometric procedures are recommended for determining copper, nickel, iron and manganese. The determination of silicon is advocated by the absorptiometric technique. For the determination of antimony, in white metals, a micro volumetric procedure with standard potassium bromate is recommended using α-naphthaflavone as indicator.

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent plusieurs méthodes de dosage pour les constituants (en faible teneur) des aciers, des alliages d'aluminium et des métaux blancs.

Dans les aciers, le plomb est dosé par extraction, au moyen de la dithizone; tandis que le vanadium est dosé au moyen de la 3.3′-diméthylnaphtidine.

Dans les alliages d'aluminium, le cuivre, le nickel, le fer et le manganèse peuvent être dosés colorimétriquement, de même que le silicium. Pour le dosage de l'antimoine, dans les métaux blancs, on recommande un microdosage volumétrique au moyen de bromate de potassium, en présence d' α-naphthoflavone comme indicateur.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser beschreiben befriedigende Methoden zur Bestimmung von gewissen Bestandteilen, welche in kleinen Mengen in Stählen, Aluminiumlegierungen und Weissmetallen vorkommen.

In Stählen wird Blei durch Extraktion mit Dithizon bestimmt, während Vanadium mit 3.3′-Dimethylnaphthidin bestimmt wird.

In Aluminiumlegierungen können Kupfer, Nickel, Eisen und Mangan mit Hilfe absorptiometrischer Verfahren bestimmt werden. Auch die Bestimmung von Silicium mittels der absorptiometrischen Methode wird empfohlen. Für die Bestimmung von Antimon in Weissmetallen wird eine volumetrische Mikromethode empfohlen, welche Kaliumbromat als Titriermittel und α-Naphthoflavon als Indikator verwendet.

REFERENCES

[1] E. J. VAUGHAN AND C. WHALLEY, *J. Iron and Steel Institute*, 155 (1947) 535-62.
[2] L. J. SNYDER, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 684.
[3] R. BELCHER *et al.*, *J. Chem. Soc.*, June (1951) 1520-1521.
[4] G. H. OSBORN AND W. STROSS, *Modern Methods for the Analysis of Aluminium Alloys*, Chapman and Hall Ltd. London, 1949.
[5] M. GRIFFING AND M. G. MELLON, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 1014.
[6] R. BELCHER, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 578-88.
[7] BENEDETTI-PICHLER, *Microtechnique of Inorganic Analysis*, New York (1942) 246.
[8] J. T. STOCK AND M. A. FILL, *Analyst*, 69 (1944) 212.
[9] A. S. T. M. Methods, *Chemical Analysis of Metals* A.S.T.M. Philadelphia. Pa. (1942) 246.
[10] D. F. PHILIPS AND L. J. HOLTON, *Metallurgia*, 38 (1948) 237.
[11] R. BELCHER *et al.*, *Analyst*, 76 (1951) 430.

Received November 8th, 1951

MÉTHODE POUR LE DOSAGE DE L'OXYDE DE TRIMÉTHYLAMINE

par

SVERRE HJORTH-HANSEN

Laboratoire Microbiologique, Institut de Recherches des Pêches Maritimes, Office des Pêches Maritimes, Bergen (Norvège)

En sa qualité de substance très importante pour les sciences, comme la biochimie, la bactériologie et la technologie chimique, l'oxyde de triméthylamine exige non seulement des méthodes d'analyse exactes, mais aussi des méthodes faciles à effectuer.

Pour la „capacité tampon" des tissus de la plupart des crustacés, des céphalopodes et des vertébrés maritimes, l'oxyde de triméthylamine est un constituant important du tissu musculaire, du foie, des reins et des glandes sexuelles[7], [8].

Certaines bactéries provoquent une dislocation de cet oxyde en formant la triméthylamine, substance capable de servir d'élément d'appréciation lors des recherches sur l'altération du poisson frais et salé[3,4].

MÉTHODES ANTÉRIEURES

Cook[6] réduisait l'oxyde de triméthylamine avec du chlorure d'étain en solution très fortement chlorhydrique. D'après Beatty[2] ce dosage n'est pas quantitatif, il propose l'alliage de Dewarda en solution très fortement chlorhydrique, comme agent de réduction, de même que Lintzel[13]. Jacobsen[12] et Ronold et Jacobsen[15] supposent que la réduction avec l'alliage de Devarda n'est pas assez douce, ils réduisent l'oxyde en solution alcoolique, avec le chlorure de titane, substance déjà examinée par Ackermann et Kutscher[1], mais abandonnée par eux, le chlorure renfermant de l'azote volatile.

Dans notre laboratoire, l'oxyde de triméthylamine est réduit en solution aqueuse.

La triméthylamine, chassée par l'air ou par distillation, est absorbée dans une quantité connue d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique. Richter[14] et ultérieurement Hjorth-Hansen et Bakken[11] ont déterminé la rapidité de la distillation de l'ammoniaque et des amines; à la pression de 15 mm/Hg et à la température de 40°C, la triméthylamine distille quantitativement en 5-6 minutes. La méthode est relativement rapide, mais elle exige beaucoup d'attention.

Bibliographie p. 441.

MODE OPÉRATOIRE NOUVEAU

La nouvelle méthode s'effectue sans surveillance et permet l'exécution d'analyses en série. Cette méthode est basée sur le principe de microdiffusion[5].

Préparation de la solution à analyser

Les extraits d'eau, faciles à préparer, ne sont pas recommandés pour les analyses de poisson[11].

Il est préférable de préparer le sérum suivant: 100 g de farce de poisson sont mis en suspension dans 300 ml d'eau. La suspension homogénisée est chauffée à 60° C; à cette température on ajoute 100 ml d'hydroxyde ferrique colloïdal (10 % Fe_2O_3) et de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour atteindre le point isoélectrique des protéines. On chauffe à 70°C. Le sérum est séparé du coagulum par filtration ou par centrifugation.

A la température ordinaire, la méthode est applicable, mais la précipitation des protéines n'est pas aussi complète, de même qu'en l'absence d'hydroxyde ferrique.

Microdiffusion

Dans la chambre extérieure de l'appareil de Conway, on introduit 1 ml de sérum et 3 gouttes de solution réductrice. (Comme agent réducteur, j'ai utilisé le chlorure ou le sulfate de titane (III)). On mélange. On attend 10 minutes, on ajoute 0.5 ml de formol (à 30 %, neutre). On mélange. Après 10 minutes, on ajoute 1 ml de carbonate de potassium (p.a., solution saturée, bouillie).

Dans la chambre intérieure, on introduit, avec une pipette qui se vide lentement, 1 ml d'acide chlorhydrique *N*/40.

On ferme et on mélange.

Après un temps déterminé (1 heure à 40°C ou 2 heures à la température ordinaire) l'acide non utilisé est titré avec une solution d'hydroxyde de sodium *N*/40 non carbonatée. On utilise comme indicateur une solution de rouge de méthyle ou de dibromophénolsulfonaphtaléine, ou encore des mélanges avec le colorant xylènecyanol FF[10].

Il faut employer une microburette très exacte, par exemple les burettes de Bang, de Conway, de Rehberg ou de Saunders[15].

Il est possible de commencer une série d'analyses et de faire les titrations le lendemain.

Réactions

$$(CH_3)_3NO + H_2SO_4 + Ti_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons (CH_3)_3N + 2\ Ti(SO_4)_2 + H_2O$$

$$(CH_3)_3N + HCl \rightleftharpoons (CH_3)_3N \cdot HCl$$

$$1 \text{ ml NaOH } N/40 = 0.35 \text{ mg N ou } 2.78 \text{ mg } (CH_3)_3NO \cdot 2\ H_2O$$

RÉSULTATS

Echantillons	N de l'oxyde de triméthylamine		
	Réduction avec l'alliage de DEVARDA mg/100 g	Réduction avec le sulfate de titane	
		Microdiffusion mg/100 g	Distillation mg/100 g
Solution aqueuse de l'oxyde de triméthylamine	45.9	45.8	45.9
Orthagoriscus mola Poisson lune	52.9	52.9	52.8
Anarrhicas lupus Loupe de mer	52.5	52.9	51.8
Clupea harengus Hareng	64.0	64.2	64.4
Gadus morrhua Morue	75.5	75.0	75.5
Conger vulgaris Conger	78.3	78.3	78.0
Homarus vulgaris Homard	103.9	103.9	103.0
Lamna cornubica Taupe	154.2	154.4	—

DISCUSSION

La méthode proposée présente les avantages suivants: elle est moins coûteuse et plus facile à exécuter que les méthodes existantes.

RÉSUMÉ

Une méthode nouvelle, rapide, exacte et peu coûteuse, est proposée pour le dosage de l'oxyde de triméthylamine.

Cette méthode permet des analyses en série; elle est basée sur le principe de CONWAY, de microdiffusion en vase clos.

SUMMARY

A new analytical method for determination of trimethylamine oxide in fish is proposed.

The method, which is rapidly, exactly and cheaply performed, is convenient for mass determinations and is based on the microdiffusion principle of CONWAY.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine neue Methode für Bestimmungen von Trimethylaminoxyd in Fischorganen ist vorgeschlagen.

Die Methode lässt sich rasch, genau und billig durchführen, ist für Massanalysen sehr geeignet und auf dem Mikrodiffusionprinzip nach CONWAY basiert.

Bibliographie p. 441.

BIBLIOGRAPHIE

[1] F. Ackermann et A. Kutscher, *Z. Physiol. Chem.*, 69 (1910) 265.
[2] S. A. Beatty, *J. Fish. Res. Board Canada*, 4 (1939) 229.
[3] S. A. Beatty et N. Gibbons, *J. Fish. Res. Board Canada*, 3 (1937) 77.
[4] M. Boury et J. Schwinte, *Rev. Trav. Office Pêches Mar.*, 9 (1935) 101.
[5] E. J. Conway, *Microdiffusion Analysis and Volumetric Error*, London. Crosby Lockwood & Son Ltd. (1947).
[6] A. Cook, *Can. Chem. Mett.*, 14 (1931) 22.
[7] C. L. Cutting, *Rept Food Invest. Board*, 1937 (1938) 78.
[8] S. Hjorth-Hansen, *Rep. Norw. Fisheries Res. Lab.*, 1 no 4 (1943).
[9] S. Hjorth-Hansen, *Rep. Norw. Fisheries Res. Lab.*, 2, No 4 (1952) (sous presse).
[10] S. Hjorth-Hansen et K. Bakken, *Res. Norw. Fisheries Res. Lab.*, 1 (1947) 6.
[11] F. Jacobsen, *Tidsk. Kjemi Bergvesen*, 4 (1944) 14.
[12] A. Lintzel, *Biochem. Z.*, 273 (1934) 243.
[13] D. Richter, *Biochem. J.*, 31 (1937) 2022.
[14] O. A. Ronold et F. Jacobsen, *J. Soc. Chem. Ind.*, 66 (1947) 160.
[15] J. Saunders, *Analyst*, 71 (1946) 528.

Reçu le 25 juillet 1951

CALORIMETRIC DETERMINATIONS ON SEMIBITUMINOUS COALS USING DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS*

by

CARL M. GAMEL, JR., AND W. J. SMOTHERS**

University of Arkansas, Fayetteville, Arkansas (U.S.A.)

INTRODUCTION

The differential thermal method is based on measuring temperature differences between an inert material and a material showing phase changes when heated. The sample holder is usually heated at a constant rate. A curve may then be drawn to show the relationship between heating temperature and differential thermal temperature. Any deviation from the base line on the differential temperature axis indicates an endothermic or exothermic reaction within the active material.

Several investigators[1-4] have given a mathematical treatment to the method and have arrived at some form of the following equation:

$$\frac{M(\Delta H)}{g\ k} = \int_a^c \Delta T \, dt$$

M = mass of the reacting specimen
ΔH = specific heat of reaction
g = geometrical shape constant
k = thermal conductivity of the reacting specimen
t = time
T = temperature of the sample

The right hand side of the equation is integrated between the limits of *a* and *c*, these positions representing the points on the differential thermal curve, indicating the beginning of a reaction and the return of the curve to the base

---

[*] Presented at the Southwest Regional Meeting of the American Chemical Society, San Antonio, Texas, December, 1950.

[**] Assistant Professors, Institute of Science and Technology, University of Arkansas.

References p. 449.

line after completion of the reaction. This derivation neglects the differential terms and the temperature gradient in the sample. It shows that the area under the curve is a measure of the total heat effect. The area is also considered independent of the specific heat. This factor, however, actually does affect the shape of the peak and may change the area slightly.

GRIM AND ROWLAND[5] have included two differential thermal curves on clarain and vitrain in their work on clays and shales. WHITEHEAD AND BREGER[6] have made investigations using vacuum techniques and have included one curve on a pyritized coal in their report.

Fig. 1. Sample holder for differential thermal analysis

APPARATUS

Sample holder. The sample holder is a stainless steel block, designed essentially according to BERKELHAMER[7] (Fig. 1). Two 1/4 inch diameter holes, 15/32 inches deep, hold the inert and active materials, the weight of each material in place being about 0.4 g.

Thermocouples. A 22-gage chromel-alumel three couple thermopile indicated the differential temperature. A single couple into the sample block indicated the heating temperature of the block.

Furnace. The furnace used was a wire-wound electric kiln purchased from Hevi-Duty Electric Company, Milwaukee, Wisconsin.

Recorder. A Leeds and Northrup X-Y Recorder was used to measure both the heating temperature and differential temperature on the same sheet.

Heating rate control. A one rpm motor was connected to a simple variable speed reducer, and that in turn to the voltage controller (Variac). By advancing the Variac to its halfway position for a starting point, the variable speed control could be adjusted to give essentially a constant rate of temperature increase in the furnace after 100°C had been reached. This was found to be true over the range of rates studied.

SAMPLE PREPARATION

Three Arkansas semibituminous coals were obtained from mine operators in the course of the stoker testing program at the University of Arkansas. These coals are designated as Utah, Paris, and Quality Excelsior. Representative samples from 2-ton lots were taken for these tests.

One Pennsylvania semibituminous coal which serves as a standard for ASTM grindability tests was also investigated. This was designated as Jerome.

The inert material used was 100-mesh calcined alumina (A-1, Alcoa, East St. Louis, Illinois). Previous investigation by GRIM AND ROWLAND showed that it was sometimes advisable to dilute combustible samples with inert material.

The coal was crushed through the given mesh size and then mixed with the alumina in the desired proportion. The size of alumina particles used did not allow much packing in the sample holder so there was less chance of variable density of packed material from one run to the next. A small nail was found to be suitable for tamping the sample. The blunted end was used first and then the flattened end when the cell was nearly full. All samples were heated in an atmosphere of air.

EFFECTS OF VARIABLES

1. *Sample concentration.* Minus 65-mesh Utah coal was used as the standard for these tests. The heating rate was 12°C/min. The percentages of coal mixed with the calcined alumina were 2.5, 5.0, 7.5, and 10.

The type of curves obtained in this investigation is shown in Fig. 2. Curves for concentrations of 2.5, 5.0, and 10 per cent coal are shown. For higher concentrations, the curve expands with the reaction starting at a lower temperature and ending at a higher temperature. The maximum temperature difference between the alumina and the alumina-coal mixture was approximately 30°C

References p. 449.

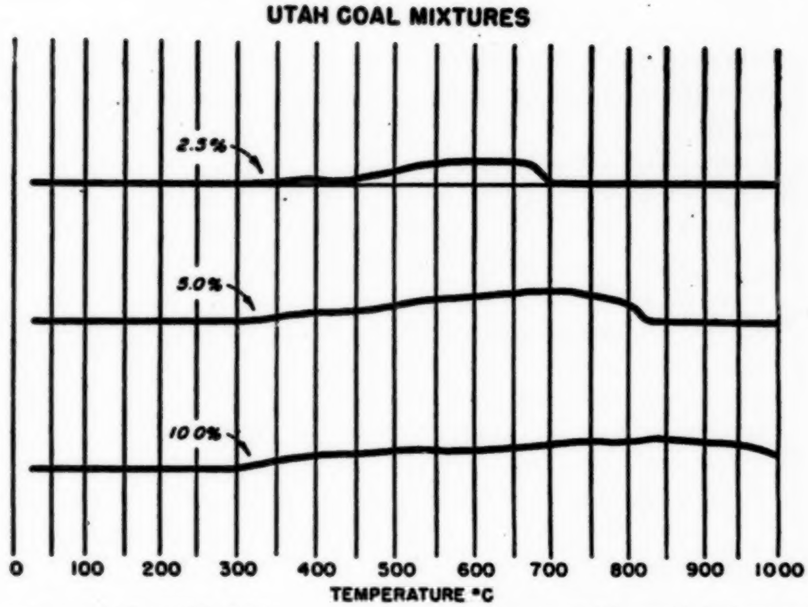


Fig. 2. Differential thermal curves showing effect of coal concentration in sample

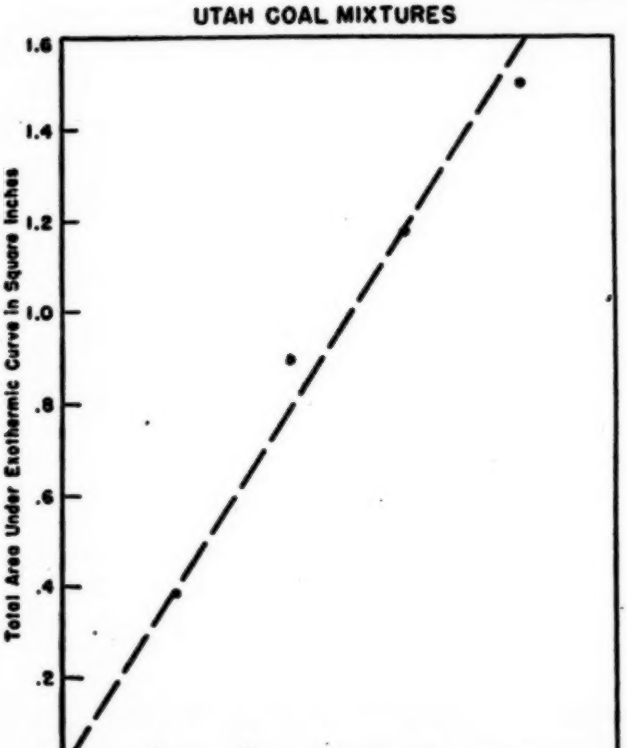


Fig. 3. Area under exothermic curve *vs.* concentration for Utah coal — alumina mixtures

for the 5 and 10 per cent. mixtures, but only 20°C for the 2.5 per cent. mixture.

Each curve can be divided into two or three parts. An initial exothermic reaction takes place, giving off a relatively small amount of heat. A reaction giving off a greater amount of heat then occurs to give a rate change to a higher heat level. This level of heat is maintained until the reaction is completed and then the temperature difference drops until the base line is again reached. These reactions are termed "first plateau" and "second plateau" of temperature difference. In some cases, such as the 5 per cent. curve, there appears to be an intermediate plateau between the first and second plateau.

The rate of initial exothermic reaction appears to increase with increasing concentration.

The relationship of the areas under the exothermic curves and the concentration of Utah coal in the sample are shown in Fig. 3. The dashed line indicates a possible relationship of these two variables. The straight line shows a constant Δ H for this coal, regardless of concentration.

2. *Heating rate.* Minus 65-mesh Utah coal at a concentration of 2.5 per cent. was used for these tests. Curves for rates of 5, 12, and 16°C/min are shown in Fig. 4. The shape of the curves, showing the two plateaus, is the same for the heating rates investigated. The area under the exothermic curve increases with the heating rate. No simple relationship could be obtained mathematically. The furnace temperature at which the reaction is completed increases as the heating rate increases.

3. *Particle size.* A 2.5 per cent. mixture of Utah coal heated at the rate of 12°C/min was used. The sizes studied were crushed through 48, 65, 100, and 150-mesh. Three of these curves are shown in Fig. 5. The area under the curve increased with decreasing particle size. The reaction started at a lower temperature and ended at a higher temperature as the particle size of the coal decreased. The rate of the initial exothermic reaction increases with a decrease in particle size.

4. *Other variables.* The use of a thermopile increases the possibility of variable conduction effects for the thermocouples. The placement of the thermocouple beads with respect to the center of the sample holes is important. Aging of the thermocouples in use is a factor to be considered. Adsorption of the materials being heated often causes faulty thermocouple readings. Replacement at regular intervals, even before burning out, can minimize the adsorption effect. The relative size of the beads for each thermocouple in the thermopile was found to have an important effect.

HEATING VALUE

The data shown in Table 1 were used to illustrate the relationship of the area under the exothermic curve to the heating value of the coal as determined by

References p. 449.

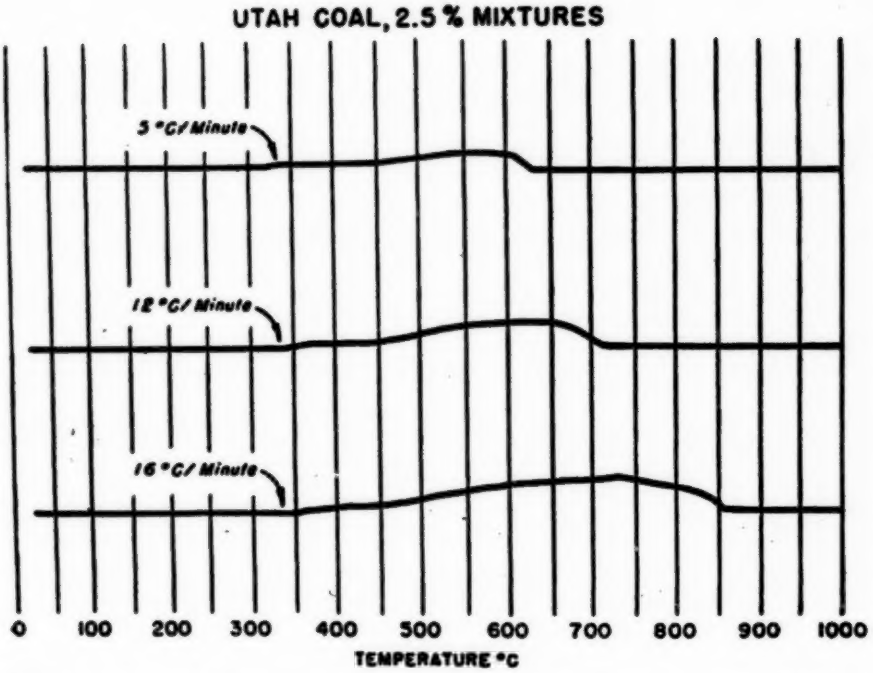


Fig. 4. Effect of heating rate on differential thermal curve of coal

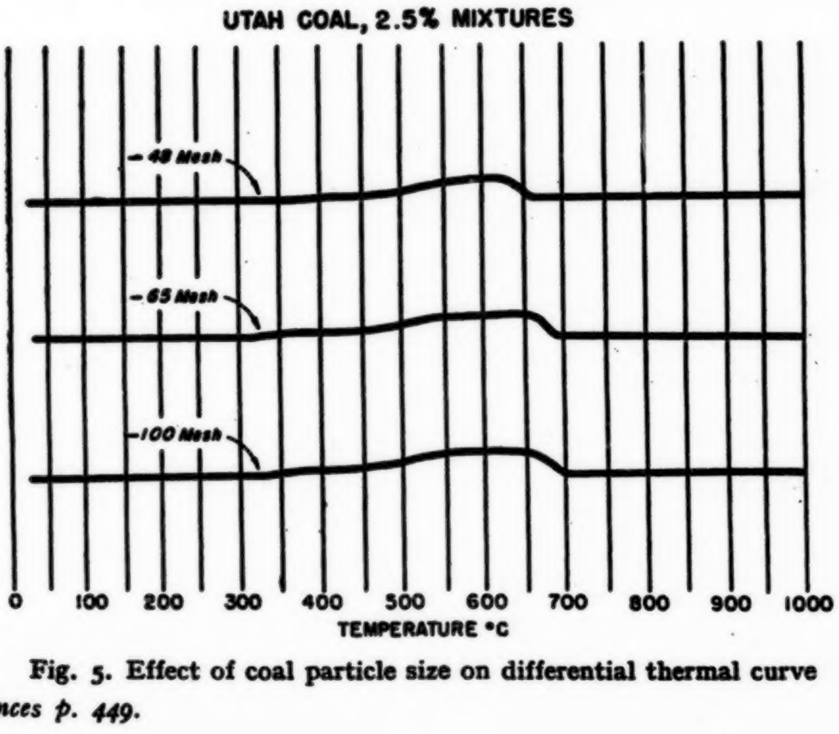


Fig. 5. Effect of coal particle size on differential thermal curve

References p. 449.

the peroxide bomb method (Fig. 6). This indicates that the area under differential thermal curves is a quantitative measure of heat of reaction. The percentage difference in temperature range over which the reaction took place was small for the various coals and not believed to appreciably affect the relationship of area and $\triangle H$.

TABLE I

HEATING VALUES OF SELECTED ARKANSAS COALS AS MEASURED BY EXOTHERMIC CURVE AND BY PEROXIDE BOMB IN BTU/lb

Sample	Area under exothermic curve	BTU/lb of coal (Moisture free basis)
	Sq. in.	Number
Paris Mine	0.345	13,347
Utah Mine	0.460	14,476
Jerome Mine	0.415	13,994
Quality Excelsior Mine	0.470	14,531

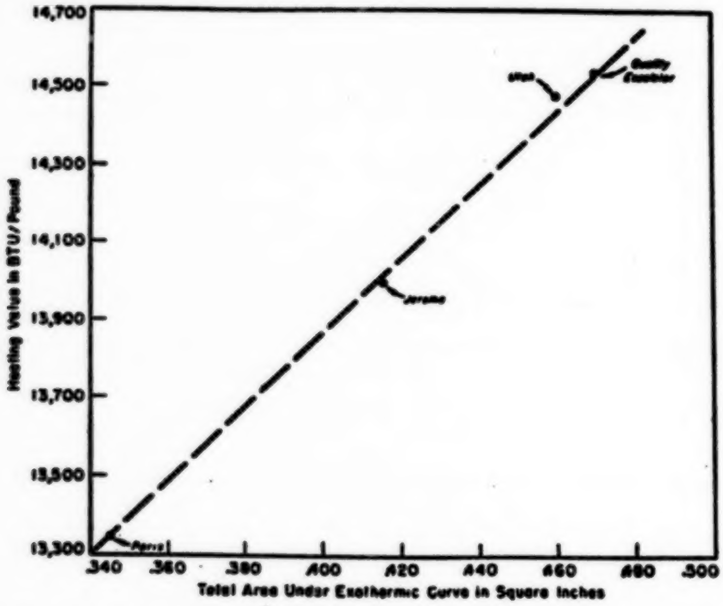


Fig. 6. Relationship of peroxide-bomb heating valve and exothermic area of coal differential thermal curves

CONSISTENCY OF RESULTS

The effect of variables other than concentration, heating rate, and particle size made it difficult to duplicate results over a long period of time. The rela-

References p. 449.

tionship of area to heating value as shown in Fig. 6 was indicated by another series of differential thermal curves with a replacement set of couples forming the thermopile. Duplicate runs were made at various times on minus 65-mesh Utah coal at 12 °C/min using four different thermopiles. A total of five runs was made using these different thermopiles with an average deviation in area under the curve of 6.8 per cent.

SUMMARY

The differential thermal method may be used on coals to show progressive reactions taking place during heating. Several variables must be considered in attempting to do quantitative work with coal. Further work is planned in which the thermopile will be eliminated and the single differential couple used with a DC amplifier.

RÉSUMÉ

La méthode thermique différentielle peut être utilisée pour l'étude des réactions des charbons durant leur chauffage. Plusieurs variables doivent être prises en considération lors des essais quantitatifs. Des recherches sont projetées où la thermopile sera éliminée et remplacée par un simple couple thermo-électrique avec un amplificateur à courant direct.

ZUSAMMENFASSUNG

Die thermische Differentialmethode kann angewendet werden um die fortschreitenden Reaktionen, welche während des Erhitzens in der Kohle stattfinden, zu studieren. Bei quantitativen Untersuchungen müssen verschiedene Variabeln berücksichtigt werden. Weitere Untersuchungen werden geplant, in welchen die Thermosäule eliminiert werden und ein einfaches Thermoelement mit einem Gleichstrom-Verstärker gebraucht werden soll.

REFERENCES

[1] S. Spiel, *U. S. Bur. Mines, Repts Invest.*, (1944) 3764.
[2] P. F. Kerr and J. L. Kulp, *Am. Mineral.*, 33 (1948) 387.
[3] J. Vold, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 683.
[4] M. Wittels, *Am. Mineral.*, 36 (1951) 615.
[5] R. E. Grim and R. A. Rowland, *Ceram. Soc.*, 27 (3) (1944) 65.
[6] W. L. Whitehead and I. A. Breger, *Science*, III, (1950) 279.
[7] Louis H. Berkelhamer, *U. S. Bur. Mines, Tech. Paper*, 664 (1954) 38.

Received August 25th, 1951

A NEW COLORIMETRIC REAGENT FOR MOLYBDENUM

by

JOHN H. YOE AND FRITZ WILL

Pratt Trace Analysis Laboratory, School of Chemistry, University of Virginia, Charlottesville, Virginia (U.S.A.)

In reports on the investigation of disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate (Tiron*) as a reagent for the colorimetric determination of iron and titanium YOE AND JONES[1] and YOE AND ARMSTRONG[2] noted that a bright yellow color was produced with molybdenum(VI). We find, however, that with the latter full color intensity is not reached unless a very large excess of Tiron is present. At 390 mμ and at optimum pH 6.6-7.5, the color intensity increases gradually only about 1 % during the first 6 hours and thereafter is constant for a period of several weeks. Beer's law is obeyed over a useful range of 3-10 p.p.m. molybdenum. The color intensity was measured over a temperature range of 15°-40° C and was found to be constant. Under optimum conditions the sensitivity of this reaction is about 1 part of molybdenum in 10,000,000 parts of solution, when measurements are made on a Beckman Model DU Spectrophotometer, using a 1-cm cell. An investigation on the use of Tiron for the colorimetric determination of molybdenum is in progress.

SUMMARY

Disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate ("Tiron") gives a bright yellow color with molybdenum(VI). Under optimum conditions (wavelength 390 mμ and pH 6.6-7.5) the sensitivity of this reaction is about 1 part of molybdenum in 10,000,000 parts of solution, when measurements are made on a Beckman Model DU Spectrophotometer using a 1-cm cell.

An extensive study on the use of Tiron for the determination of molybdenum in a variety of materials is under way.

RÉSUMÉ

Le 1,2-dihydroxybenzène-3,5-disulfonate de sodium (tiron) donne une coloration jaune avec le molybdène(VI). Dans les conditions les meilleures (longueur d'onde 390 mμ et pH 6.6-7.5) la sensibilité de cette réaction est environ de 10^{-7}, les mesures ont été effectuées au moyen du spectrophotomètre Beckman, modèle DU et de la cuve de 1 cm.

---

* So named because it may be used for the determination of both titanium and iron, when absorbancy measurements are made under appropriate conditions.

References p. 451.

Des recherches sont en cours sur l'utilisation du tiron pour des dosages de molybdène dans différents milieux.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Di-Natriumsalz der 1.2-Dioxybenzol-3.5-disulfonsäure („Tiron") gibt mit VI-wertigem Molybdän eine gelbe Färbung. Unter optimalen Bedingungen (Wellenlänge 390 mμ und pH 6.6-7.5) beträgt die Empfindlichkeit dieser Reaktion ungefähr 1 Teil Molybdän in 10,000,000 Teilen Lösung, wenn die Messungen mit einem Beckman-Spektrophotometer Model DU unter Verwendung einer 1-cm-Zelle ausgeführt werden.

Ausführliche Untersuchungen über die Anwendung von Tiron zur Bestimmung von Molybdän in verschiedenen Materialien sind im Gange.

REFERENCES

[1] J. H. Yoe and A. L. Jones, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16 (1944) 111.
[2] J. H. Yoe and A.R. Armstrong, *Ibid.*, 19 (1947) 100.

Received September 29th, 1951

THE DETERMINATION OF MICROGRAM AMOUNTS OF SULPHUR IN NITRATE OR CHLORIDE SOLUTIONS

by

D. S. C. POLSON AND J. D. H. STRICKLAND

Chemical Inspectorate, Ministry of Supply, Royal Arsenal, London (England)

I. INTRODUCTION

There are very few satisfactory methods for the determination of traces of sulphate, as such, and none is of great sensitivity. In our experience, methods involving the measurement of the turbidity of barium sulphate suspensions are difficult to operate and are not accurate.

By contrast, several sensitive methods for the determination of sulphide sulphur exist, in particular those based on the oxidation of *p*-phenylene-diamine, or the N-methyl substitutes thereof, with ferric chloride in the presence of the sulphide[1, 2].

It will be appreciated, therefore, that if any sulphate (or other forms of sulphur which can be oxidised to sulphate) can be quantitatively converted to hydrogen sulphide, a convenient, accurate and sensitive method for sulphate should be possible. Such a procedure has, in fact, been described recently by LUKE[3] using a mixture of hydriodic acid and hypophosphite to effect the direct reduction of aqueous sulphate solutions to hydrogen sulphide. This method is rapid and involves the minimum of manipulation and has been found by us to be generally satisfactory. However, this reduction procedure was designed for the estimation of sulphur in alloys, down to a limit of a few hundredths of 1 per cent. and works most satisfactorily using sample weights of a maximum of 1-2 g. With the larger sample weights required for the determination of p.p.m. quantities of sulphur the wet reduction process is awkward and severe "bumping" is often encountered. It is also difficult to employ with metals forming acid insoluble iodides, such as copper, lead and silver. In LUKE's method it is necessary to destroy any excess nitric acid, used for the dissolution of the sample, before proceeding with the reduction.

The method described in this paper, which was developed before LUKE's method was published, forms a useful alternative in those cases where a wet reduction is not convenient or satisfactory. In our method sulphur is converted

References p. 461.

to sulphate and precipitated as barium sulphate, using barium chromate as a "collector". This method of isolation has the great advantage that there is practically no upper limit to the sample weight or volume of solution which can be used. The sulphate in the chromate is converted to hydrogen sulphide by heating it in a stream of hydrogen and hydrogen chloride and the hydrogen sulphide estimated as LAUTH's violet.

II. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

A. *Colour development*

Full details of the method, which is a modification of that given by YOE[5], are given later. The following points are of interest and importance:

1. It is very difficult to get a good source of sulphide for calibration, even using best quality hydrated sodium sulphide or freshly standardised hydrogen sulphide water. It was decided, therefore, to calibrate direct from reduced sulphate standards.
2. The ferric chloride used must be added and mixed quickly or local oxidation of hydrogen sulphide occurs without the formation of the dye.
3. The reddish component of the blank on this method increases markedly with time but, if the sample and the blank are started together, the difference between them remains quite constant. The blue dye colour reaches a maximum in about 15-20 minutes and then remains constant for several days.
4. 25 ml 4 per cent. zinc acetate solution was found to be a most convenient collector for hydrogen sulphide. It retains this gas efficiently and buffers any slight amount of strong acid introduced, but, when strongly acidified, it immediately reliberates the hydrogen sulphide.
5. As a result of varying the proportions of reagents from those used in the original methods[5] the yield of LAUTH's violet is now raised to practically 100 per cent. on a combined sulphur basis and no appreciable increase in sensitivity of the method is therefore possible.

B. *Evolution furnace*

The apparatus for the conversion of sulphate to hydrogen sulphide is shown in Fig. 1 and was developed from an apparatus described by JOHNSON[4]. The following points are of interest and importance.

1. It is essential, on account of the ease of oxidation of hydrogen sulphide, to remove all atmospheric oxygen from the apparatus before commencing the determination.
2. The water bubbler is necessary to trap most of the hydrochloric acid used, so that zinc acetate solution does not become too strongly acidified. A volume

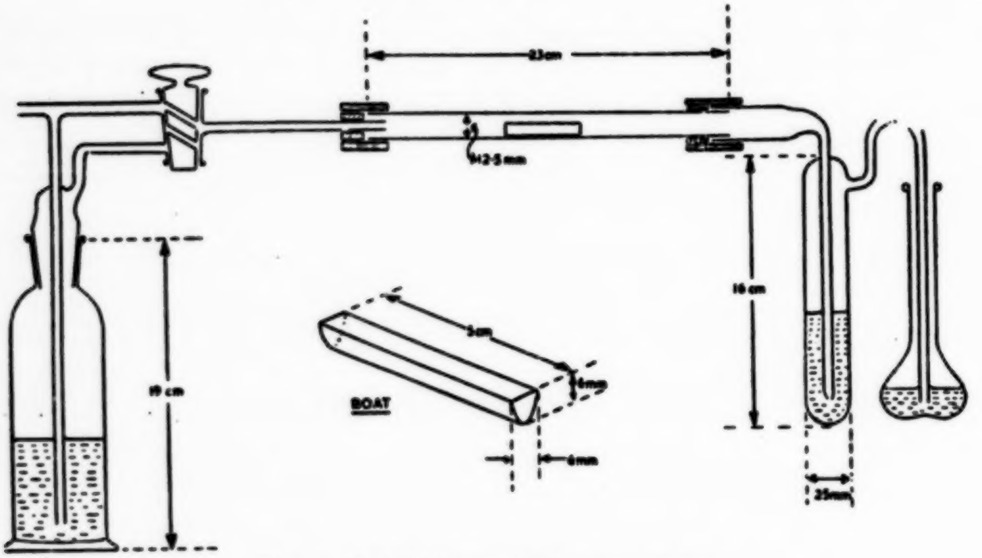


Fig. 1. Sulphide evolution apparatus

of 25-30 ml of water is sufficient for a run of about 30 minutes at a rate of 2-3 bubbles per second.

3. A silica heating tube is best used as most metal tubes corrode, glass is too soft at the temperatures required and a fireclay tube has been found to give too high a blank. The silica tube should be connected to the rest of the apparatus by polythene sleeves as rubber tubing is liable to cause sulphide contamination. The sulphate precipitate to be reduced should be contained in a small platinum or silica boat about 5 cm × 6 mm × 6 mm.

4. It was found that an evolution period of 15 minutes, preceeded by 5 minutes deoxygenation and followed by 5 minutes using hydrogen alone gave satisfactory results.

5. Complete reduction of the barium chromate is necessary. If incomplete reduction occurs, the yield of hydrogen sulphide is very low.

C. *Co-precipitation on barium chromate*

After consideration of the possible "collectors" of barium sulphate, barium chromate was chosen as the most suitable for the following reasons.

1. Barium chromate is isomorphous with barium sulphate and should prove to be a good "collector", apart from the mechanical effects and adsorption.

2. On reducing with hydrogen-hydrochloric acid vapour mixture a non-volatile, non-fusible chromite is formed.

3. Provided that very large excesses of barium chloride and potassium dichromate are used, sufficient barium chromate can be precipitated at a pH sufficiently low for most metals to be retained in solution.

It was found in practice that 30 ml 10 per cent. potassium dichromate and 20 ml 25 per cent. barium chloride when added to 100 ml of solution gave a precipitate of suitable weight at a pH of about 1.

D. *Blank control*

The blank control necessary with this method was found to be an important factor. The colour finish is sensitive to the presence of hydrogen sulphide in laboratory or sulphide in the reagents used (in this connection analytical reagent quality zinc acetate was found to be preferable to zinc oxide dissolved in acetic acid) but sulphate in the reagents does not interfere. The determination is sensitive, at all stages prior to the reduction, to sulphur in most forms and must be carried out in a laboratory in which volatile sulphur compounds are not used.

The sulphur content of the reagents used in the precipitation and evolution stages must be reduced to a minimum and the most satisfactory methods of purification finally developed were as follows:

1. *Water*

The sulphur content of distilled water is uncertain. The amount may be reduced by distillation but the most satisfactory method of purification is to pass the distilled water through a column of anion-exchange resin of a type such as Amberlite I.R.A. 400.

2. *Barium chloride*

A few ml of potassium dichromate solution were added to barium chloride solution, the solution allowed to stand for a few days with periodic shaking and then filtered.

3. *Potassium dichromate*

A few ml of barium chloride solution were added to the potassium dichromate solution, the solution allowed to stand for a few days with periodic shaking and then filtered.

4. *Nitric acid*

A few ml of barium chloride solution were added to analytical reagent quality nitric acid, the solution allowed to stand for a few days and the clear supernatant liquor decanted off for use.

5. *Hydrogen*

The supply of hydrogen in cylinders was found to be satisfactory. If, however, sulphur is found to be present it can be removed by passing the gas through a red hot tube containing silica chips and thence through a bubbler containing saturated mercuric chloride solution.

6. *Ammonia*

Ammonia gas was evolved from 0.880 ammonium hydroxide solution and dissolved in sulphur free water kept cooled by ice.

E. *Preparation of standards*

The standards for the calibration of the absorptiometer were prepared by dry dilution using mixtures of pure barium chromate and barium sulphate. These salts were prepared from stoichiometric amounts of barium chloride and potassiumdichromate and barium chloride and sulphuric acid respectively. In each case the precipitates were filtered off, transferred from the filter paper to a platinum dish and dried at about 650° C.

A mixture containing 10 per cent. sulphur was prepared by finely grinding together calculated amounts of pure barium sulphate and barium chromate in an agate mortar. One part of this mixture was then diluted with nine parts of barium chromate to give a mixture containing 1 per cent. sulphur. This procedure was repeated by stages to give mixtures containing 0.1 per cent. and 0.01 per cent. sulphur.

F. *Variations of the standard procedure for lead and silver*

In the case of lead the insolubility of lead chromate makes the method as described below impossible to operate. However it was found that lead chromate itself could act as a carrier for sulphates as lead sulphate. Difficulty arose when heating the lead chromate in the furnace tube owing to the formation of metallic lead, and to overcome this the lead was removed by reprecipitating chromate as barium chromate.

The insolubility of silver chromate also makes the normal technique impossible but by using ammoniacal solutions and only a small amount of potassium dichromate a barium chromate precipitate containing the sulphur, but no silver, can be obtained.

III. OUTLINE OF METHOD USED

1. *Reagents for the colour development*

p-*phenylene-diamine*

1 g *p*-phenylene-diamine is dissolved in 100 ml 0.5*M* hydrochloric acid.

Ferric chloride

2 g analytical reagent quality ferric chloride are dissolved in 100 ml 5*M* hydrochloric acid.

2. *Experimental*

The pH of the solution containing the sulphate (preferably in a volume of about 100-300 ml) is adjusted to a suitable value by the addition of ammonia or nitric acid. (The weight of the precipitated barium chromate should be between 0.05 and 0.25 g and this weight is generally obtained from a solution of pH 0.9-1.25). Add 30 ml 10 per cent. potassium dichromate solution and bring to the boil. Add

20 ml 25 per cent. barium chloride solution, boil for 15 minutes and stand the solution for 1-2 hours.

Transfer the precipitate formed to a hardened, fine texture filter paper (*e.g.*, a Whatman No. 540), wash with saturated barium chromate solution and rinse the precipitate to the bottom of the cone. Dry at 105° C and transfer the precipitate to the boat by brushing it out of the filter paper.

Remove all air from the Dreschel bottle of hydrochloric acid by passing hydrogen for a few minutes and then turn the two way tap to seal the bottle from the atmosphere. Place the boat centrally in the silica tube and connect up the apparatus. Insert the outlet tube of the bubbler into a 50 ml standard flask, containing 25 ml 4 per cent. zinc acetate so that the end of the tube is well below the surface of the liquid.

Pass a stream of hydrogen through the apparatus at a rate of 2-3 bubbles per second for five minutes, by-passing the Dreschel bottle. Divert the stream of hydrogen through the hydrochloric acid in the Dreschel bottle and pass the hydrogen-hydrochloric acid vapour mixture thus produced for 15 minutes, whilst the boat is heated at bright red heat by a bunsen burner. Finally remove the burner and sweep out any residual hydrogen sulphide by passing hydrogen for a further five minutes.

After washing down the outside of the outlet tube into the standard flask with a few ml of water, add to the flask 7.5 ml 2.5*M* hydrochloric acid and 1 ml 1 per cent. *p*-phenylene-diamine solution. Without delay make the volume up to about 45 ml with water and add with rapid mixing 1 ml 2 per cent. ferric chloride solution. Finally adjust the volume to exactly 50 ml. Prepare a colour reagent blank on the zinc acetate alone adding the ferric chloride within 0.5-1 minute of the time of adding it to the sample.

After 20 minutes measure the absorbancy with a Spekker absorptiometer against the reagent blank, using Ilford No. 606 filters.

The absorptiometer is calibrated using the standards mentioned earlier in this paper and all actual sulphate determinations controlled by a reagent blank using, as nearly as possible, the same quantities of acids and alkalies etc. as in the sample solution.

IV. EXPERIMENTAL DATA

A. *Testing of sulphide evolution technique*

1. *Standardisation of method using known amounts of sulphate sulphur*

Table I below shows the results obtained using barium chromate — barium sulphate mixtures containing various amounts of sulphur.

TABLE I

Wt. barium chromate mixtures in all cases is 0.050 g.

$$\text{Average factor } F = \frac{\text{sum of } \mu\text{g sulphur}}{\text{sum of corrected absorbancies (As)}} = 70$$

Percentage of sulphur in mixture	Wt. of sulphur μg	Corrected Absorbancy (As)	Wt. of sulphur found (F × As)
0.025	12.5	0.20:0.16: 0.16:0.19:0.19	14.0:11.2:11.2 13.3:13.3
0.050	25.0	0.34:0.37:0.35	23.8:25.9:24.5
0.075	37.5	0.54:0.53:0.53	37.8:37.0:37.0
0.100	50.0	0.73:0.73:0.71	51.0:51.0:49.7

2. *Recoveries of quantities of sulphur near the limit of detection*

Results are shown in Table II.

TABLE II

0.05 g barium chromate — 4 cm cell (F = 17.5)

Added μg sulphur	Found μg sulphur
0	0.4:0.3:0.4 Mean, 0.4, used to correct figures below
1	0.9:1.1
2	1.6:1.9
3	2.6:2.4
4	3.4:4.0
5	4.5

B. *Testing of barium sulphate "collection" by barium chromate*

1. *Reproducibility of blank*

After preliminary experiments had shown that the method did collect sulphate, the magnitude and reproducibility of the blank determination were determined by precipitating the chromate at a pH of 1.2 from 100 ml 1.2*M* ammonium nitrate solution, prepared from sulphur free nitric acid and ammonia. When, as shown in Table III, only a fraction of the precipitated barium chromate was used for the determination, the precipitate, after weighing, was finely ground in an agate mortar before introducing an aliquot of it into the furnace.

TABLE III

Wt. of barium chromate precipitate (g)	Wt. of barium chromate used in furnace (g)	Wt. sulphur found in total precipitate (μg)
0.027	0.027	8.1
0.181	0.100	6.8
0.188	0.100	7.6
0.184	0.100	6.5
0.076	0.076	7.4
0.072	0.072	7.7
0.077	0.077	7.4
0.086	0.086	7.8

Mean 7.41 μg *Standard deviation* 0.53 μg

2. *Recoveries of sulphur from miscellaneous solutions*

These are shown in Table IV. In all cases the concentration of the solutions did not exceed about 1 *M* and the pH was adjusted so that the total weight of the precipitate was not greater than 0.25 g. It was found that, if a concentration of electrolyte much above 1-2*M* was used, or if a large weight of barium chromate was obtained as a result of too high a pH, the chromate precipitated in a very finely divided condition and low recoveries of sulphur sometimes occurred.

TABLE IV

Solution	Approx. weight of sample	pH	Sulphur in sample (p.p.m.)	Sulphur added µg	Recovery of added sulphur µg
Ammonium nitrate	8.0 g NH_4NO_3	1.20	2	5	4.0
		1.20	2	5	3.8
		1.20	2	5	6.2
		1.20	2	10	9.5
		1.20	2	10	10.8
		1.20	2	100	99
		1.20	2	500	488
Ammonium chloride	6.0 g NH_4Cl	0.9	6.3	50	48
		0.9	6.3	100	93
Magnesium nitrate	2.5 g Mg	0.9	14.8	50	52
		0	14.8	200	192
Zinc nitrate	6.5 g Zn	1.0	7.4	200	197
		1.1	7.4	300	277
Aluminium chloride	3 g Al	0.7	12.0	100	94
		0.8	12.0	100	91
Copper nitrate	10 g Cu	1.4	7.0	50	47
		1.4	7.0	100	102
Silver nitrate	5 g Ag	—	4.5	50	49
		—	4.5	50	49
Lead nitrate	5 g Pb	0.75	12.0	50	47
		0.75	12.0	50	49

V. DISCUSSION

Barium chromate, precipitated with a large excess of barium chloride and potassium dichromate, has proved to be an excellent carrier for barium sulphate and it can be precipitated at an acidity which is sufficiently great to keep most metals in solution. The conversion of the sulphate to hydrogen sulphide and

References p. 461.

the absorptiometric determination of the latter are also quantitative and of satisfactory accuracy as will be seen from Table IV. The method appears to work equally well with nitrate or chloride solutions but in all cases the correct pH for the precipitation of a suitable weight of barium chromate (about 0.05 g) must be found empirically as this acidity varies considerably according to the nature and concentration of the electrolyte present. Once determined, however, it is generally a simple matter to reproduce the correct pH by the addition of standardised amount of acid or base.

The limit of detection depends, with this method as with all others, on the reproducibility of the blank determination. Using great care, the blanks from the quantities of reagents, necessary for the dissolution etc. of 5-10 g metal samples, can be kept below 10 μg. It will be seen from Table III that the standard deviation of such a blank is about 0.5 μg. As there is no essential difference between the reproducibility of the method at the level of a blank and of a blank plus a few μg of sulphur, it can be assumed that the standard deviation of a determination (total quantity found less the quantity found in a parallel blank determination) will be $\sqrt{2} \times 0.5 = 0.7$ μg of sulphur. If, to allow for any likely skewness of distribution, we take $\pm 3 \times 0.7$ instead of the normal 1.96×0.7 to give a 95 per cent. probability, then the limit of detection of the method can be taken as about 2 μg. This means to say that nineteen times out of twenty a quantity of sulphur in a sample which exceeds 2 μg should be detectably greater than a parallel blank determination.

There are two main possible sources of error in the method. Firstly, unless every trace of chromate is reduced in the furnace, no hydrogen sulphide is formed. Secondly, if the barium chromate precipitates in a very fine condition, the sulphate in it is sometimes difficult to reduce quantitatively, even when all the chromate has changed to chromite. This can be avoided by a suitable choice of the concentration and pH of the sample solution so that not more than about 0.1 g of barium chromate is precipitated. The chromate will then always be in a suitable form for reduction.

The sulphur contents of even analytical reagent quality materials are generally so large in comparison with the limit of detection of the method (0.2 p.p.m. on a 10 g sample) that a direct test of the procedure at the limit of detection is difficult. The results on pure ammonium nitrate solutions shown in Table IV indicate, however, that this detection limit should, in general, be obtainable.

ACKNOWLEDGEMENT

Acknowledgement is made to the Chief Scientist, British Ministry of Supply for permission to publish this paper.

SUMMARY

It is shown that μg quantities of sulphate can be "collected" with barium chro-

References p. 461.

mate when the latter is precipitated from solutions at a pH of about 1. The sulphate in this precipitate can be converted to hydrogen sulphide when the precipitate is treated at red heat with a mixture of hydrogen and hydrogen chloride vapour. The above procedure has been made the basis of a method for determining traces of sulphur, down to about 0.2 p.p.m. on a 10 g sample, when the hydrogen sulphide is determined absorptiometrically as Lauth's violet.

RÉSUMÉ

Il est possible de précipiter des traces de sulfate de baryum, en presence de chromate de baryum, comme collecteur, en solution acide, pH 1. Le sulfate précipité peut être transformé en hydrogène sulfuré, en chauffant au rouge, dans un courant d'hydrogène et d'acide chlorhydrique gazeux. Ce procédé permet de doser des traces de soufre (0.2 p.p.m. pour 10 g de substance), par absorptiométrie, sous forme de violet de Lauth.

ZUSAMMENFASSUNG

Spuren von Bariumsulphat können zusammen mit Bariumchromat als „Sammelsubstanz" aus Lösungen von pH 1 gefällt werden. Das gefällte Sulphat kann in Schwefelwasserstoff verwandelt werden wenn der rotglühende Niederschlag mit einer Mischung von Wasserstoff und Salzsäuredämpfen behandelt wird. Dieses Verfahren bildet die Grundlage einer Methode zur Bestimmung von Schwefelspuren (bis zu 2 p.p.m. in 10 g Substanz); der Schwefelwasserstoff wird absorptiometrisch als Lauthviolett bestimmt.

REFERENCES

[1] J. K. Fogo and M. Popowsky, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 732.
[2] A. E. Sands, M. A. Grafius, H. W. Wainwright and W. M. Wilson, *U.S. Bur. Min.*, 1949 Rep. Invest. 4547 19 pp.
[3] C. L. Luke, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 1369.
[4] C. M. Johnson, *Chemical Analysis of Special Steels*, J. Wiley Sons, 1930, IV Edition.
[5] J. H. Yoe, *Colorimetry*, J. Wiley Sons, 1928, p. 373.

Received November 23rd, 1951

THE DETERMINATION OF MICROGRAM AMOUNTS OF BERYLLIUM USING ACETYL ACETONE

by

J. A. ADAM, E. BOOTH AND J. D. H. STRICKLAND

Chemical Inspectorate, Ministry of Supply, Royal Arsenal, London (England)

I. INTRODUCTION

Although minute traces of beryllium are perhaps best determined spectrographically it is desirable to have an accurate chemical method as an independent check. A wide survey of the literature showed that existing methods depend on electrometric titration, fluorimetry and the absorptiometry of solutions resulting from lake formation. The electrometric methods were not sufficiently sensitive while, in our opinion, the difficulties inherent in the accurate quantitative measurement of small fluorescences discouraged further investigation in that direction.

Methods involving lake formation were tried using quinizarin-2-sulphonic acid[1], *p*-nitro-benzeneazo-orcinol[2] and naphthazarin[3] (5 : 8 dihydroxy 1 : 4 naphthoquinone) the last one being the most suitable. The non-stoichiometric character of the coloured compound formed, and the rigorous control of conditions necessary to ensure reproducible lake formation, eventually proved that even this reagent was not entirely suitable for routine work.

In our opinion it is always desirable to use a definite molecular species as the basis of an absorptiometric method. The only method we have found mentioned in the literature based on the formation of such a species is one using the complex formed between beryllium ions and sulphosalicylic acid[4]. This method is, however, less sensitive than the one described here and we have found it more subject to interference.

Beryllium forms well-known chelate derivatives with β-diketones. These are stable compounds and, as they are easily soluble in organic solvents, they should be suitable for analytical purposes. Although acetyl acetone, the simplest and most readily obtainable β-diketone, would not be a specific reagent for beryllium it was considered that it should prove useful for separating traces of beryllium from a number of other elements. Further, the absorption of solutions of the complex for ultraviolet light might also be used for its quantitative determination. The interference of elements known to give acetyl acetonates could be eliminated by suitable complexing agents or, failing this, by the complete removal of the elements concerned.

References p. 471.

The work described in this paper is divided into three main parts, the absorption properties of the pure beryllium acetyl acetonate, the quantitative formation of this compound from μg quantities of beryllium in aqueous solution and the isolation of beryllium from large amounts of other elements.

II. EXPERIMENTAL

A. *The absorption of pure beryllium acetyl acetonate solutions*

In Fig. 1 absorption curves of a $5 \cdot 10^{-5}$ molar solution of the pure beryllium acetyl acetonate in chloroform and carbon tetrachloride are shown. These were obtained using the Uvispek spectrophotometer of Messrs. Hilger and Watts Ltd., fitted with a quartz prism. An absorption curve of a 10^{-4} molar solution of the reagent in chloroform is also included for comparison purposes.

Chloroform was found to be preferable to carbon tetrachloride as a solvent. Chloroform absorbs less light in the ultraviolet than does carbon tetrachloride and solutions of beryllium acetyl acetonate in chloroform are more resistant to washings with aqueous alkali.

In order to elimate errors from stray radiation (about 0.5 per cent. at 3000 A with the particular spectrophotometer used) the determination of beryllium from the absorption of solutions of its acetyl acetone complex is best made using

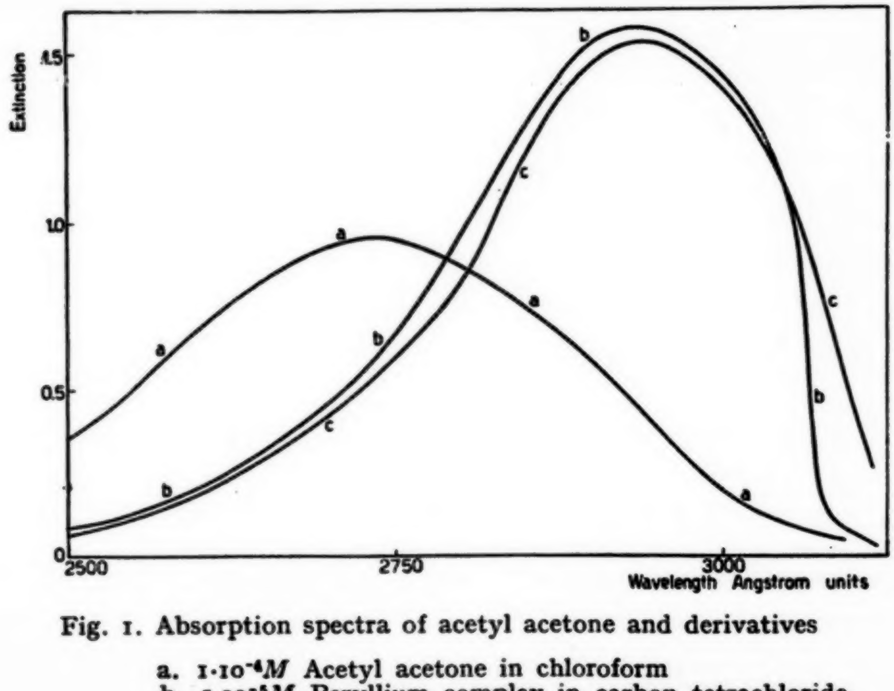


Fig. 1. Absorption spectra of acetyl acetone and derivatives

a. $1 \cdot 10^{-4} M$ Acetyl acetone in chloroform
b. $5 \cdot 10^{-5} M$ Beryllium complex in carbon tetrachloride
c. $5 \cdot 10^{-5} M$ Beryllium complex in chloroform

References p. 471.

calibration curves. After allowing for stray radiation in our instrument it could be shown that the BEER-LAMBERT law was strictly obeyed. The molar extinction coefficient of the pure complex in chloroform at 2950A was found to be $3.16 \cdot 10^4$.

B. The quantitative formation of micro-g quantities of beryllium acetyl acetonate

1. *The removal of excess reagent*

Excess reagent is necessary for the quantitative formation of the beryllium complex and, as the reagent is extracted into chloroform and absorbs light at about the same wavelengths as the complex, it is essential to ensure that it is completely removed. Chloroform solutions of the complex were found to be unaffected by aqueous alkali extractions provided the extraction times were not excessive (over 0.5 — 1 minute). The excess reagent, on the contrary, was found to extract into the aqueous phase, presumably as the enolate ion. The removal of excess reagent was checked by the following experiments.

25 ml of a 0.2 per cent. solution of acetyl acetone in chloroform were extracted with successive 50 ml portions of alkali for about a minute. The extinction of the chloroform solution was measured in a 1 cm cell after each extraction. The results of these experiments showed that with ammonia a small residual blank of extinction 0.1 to 0.15 was always obtained, which could not be significantly reduced. Two successive extractions with 0.1*N* sodium hydroxide, however, reduced the blank extinction to about 0.05 and this could not be conveniently further reduced.

2. *The effect of reagent concentration and reaction time on the formation of the complex from traces of beryllium*

As beryllium acetyl acetonate is known to be hydrolysed by strong bases or acids, it was expected that the quantitative formation of the complex would occur most readily in an approximately neutral solution. The following experiments were therefore carried out at a pH of 5.5 to 6.0. To avoid difficulties owing to the emulsification of the aqueous and chloroform phases during the extraction procedure, the aqueous phase contained some electrolyte.

10 μg of beryllium were added as a standard beryllium sulphate solution to 25 ml of 0.02 molar sodium chloride. The acetyl acetone was then introduced as a 0.1 or 1 per cent. solution, as convenient, and the pH adjusted to 5.5—6.0 by the addition of dilute alkali. After allowing the appropriate reaction time to elapse, the complex formed was extracted into chloroform and estimated by the technique described in detail later. The extinction of the blank was about 0.07 and did not appreciably alter throughout the experiment, the results of which are given in Table I.

TABLE I

$1.1 \cdot 10^{-6}$ MOLES BE IN APPROXIMATELY 25 ml SOLUTION

Moles Acetyl Acetone $\times 10^6$	Time of Standing Minutes	Percentage Formation
2	10	25
4	10	62
8	10	93
10	10	98
100	10	100
100	5	100
500	less than 0.5	86
500	2	94
500	5	98
500	10	100

3. *The effect of pH on the formation of the complex*

From a consideration of the data recorded in Table I, it was decided that 2.0 ml of 1 per cent. reagent in 50 ml ($100 \cdot 10^{-6}$ moles in 25 ml) and a reaction time of 5 minutes would be satisfactory. Similar experiments to those described above were then carried out at varying pH values of the base solution. The results are shown graphically in Fig. 2 together with the titration curves of $0.25M$ acetyl acetone and $1.2 \cdot 10^{-3}M$ beryllium sulphate, the significance of which will be discussed later.

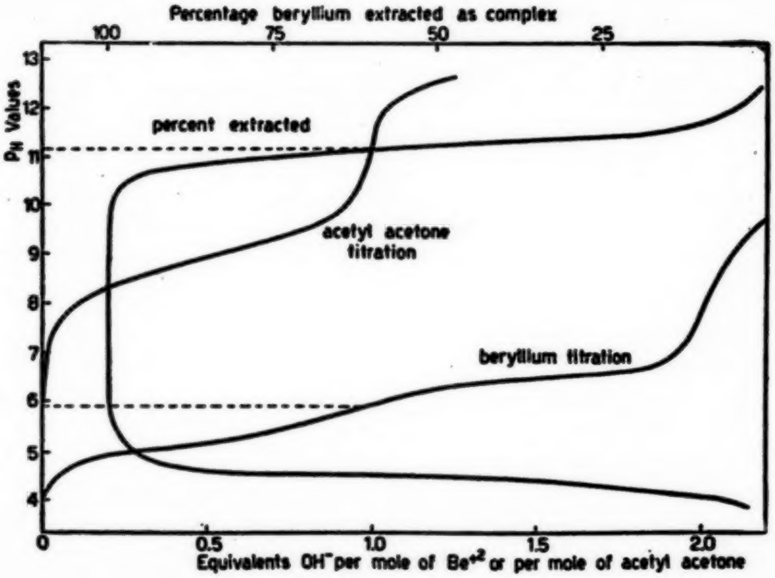


Fig. 2. Effect of pH on the formation of the complex

In all subsequent experiments 2.0 ml of 1 per cent. reagent and a reaction time of 5 minutes at pH 6-8 (neutral tint of bromo-thymol blue) have been used for the formation of the complex in 50 ml of aqueous solution.

4. *Interference by other ions*

a. *Cations.* 1 mg quantities of the following elements, uranium, lead, silver, cerium, copper, sodium, potassium, calcium, strontium, barium, molybdenum, zinc, chromium and manganese were added to a base solution of sodium chloride and the normal procedure for the determination of beryllium carried out.

In no case were extinctions obtained which were equivalent to more than 0.25 μg beryllium. The presence of the ammonium ion, however, invariably increased the blank and it is inferred that some extractable ammonium compound with acetyl acetone is formed.

Aluminium and iron interfered seriously and in their presence beryllium could not be determined.

b. *Anions.* No interference was observed from large quantities of sulphate, nitrate, chloride and perchlorate. 1 mg quantities of fluoride, phosphate and acetate also had no affect on the recoveries. The presence of 1 mg of citrate, however, reduced the recovery of beryllium to 60 per cent. while in the presence of 10 mg of citrate the recovery was only 30 per cent. Large amounts of acetate (exceeding about $0.2M$) caused low erratic recoveries and the presence of acetate should be avoided if at all possible.

5. *The use of ethylene diamine tetra-acetic acid (complexone) to prevent interference from other cations*

It was found that 100 per cent. recoveries of beryllium could be obtained from 50 ml of a solution containing 5 per cent. sodium nitrate, $6.8 \cdot 10^{-5}M$ (1 ml of 2 per cent.) ethylene diamine tetra-acetic acid and 10 μg of beryllium using the normal procedure. A number of determinations were then made under these conditions in the presence of 100 μg of iron and aluminium and full recoveries of beryllium were again obtained with no significant increase in the blank. The concentration of the complexone was then increased tenfold and a blank determination made in the presence of 1 mg of each of the following elements iron, aluminium, chromium, zinc, copper, manganese, lead, silver, cerium and uranium, when the blank obtained was found to be equivalent to less than 2.5 μg of beryllium.

C. *The preliminary concentration of beryllium*

The separation of beryllium from most materials, except those containing large amounts of aluminium, is in general a fairly simple matter. Many cations such as zinc or copper can be separated by electrolysis while suitable extraction procedures can be used for the bulk removal of such metals as iron.

After such preliminary separations, however, milligram quantities of many metals may still remain and if necessary the solution can be further freed from interfering elements by, for example, an oxinate extraction or a hydrogen sulphide precipitation.

1. *The recovery of beryllium from a sodium nitrate-acetate solution*

As a result of possible preliminary separations of other cations from a sample the beryllium may remain in a solution containing comparatively large amounts of ammonium, potassium or sodium salts together with a few mg of other metals.

A typical example might be 50 ml of solution 5 per cent. with respect to sodium nitrate, 1 per cent. with respect to sodium acetate and containing about 1 mg each of aluminium, iron, copper, cobalt and manganese.

Even in the presence of excess complexone (ethylene diamine tetra-acetic acid) the beryllium cannot be determined directly in such a solution, since erratic results are obtained owing to traces of iron and aluminium etc., being carried through to the absorptiometric finish. Other impurities such as oxine and its decomposition products might also be present as the result of preliminary analytical separations. We have shown, however, that this first chloroform extract can be wet oxidised, without loss of beryllium, by a procedure such as that outlined in III below, and that the beryllium can then be easily estimated in the residue, the concentration of the interfering elements having been reduced to such an extent that their effect is completely masked by a second addition of complexone.

From determinations of the recoveries of 10 μg amounts of beryllium from the base solution described in the first paragraph above, using various amounts of acetyl acetone, it was found that 5 ml of 5 per cent. reagent is a safe minimum quantity to use for μg quantities of beryllium in 50 ml of the base solution and this amount per 50 ml is used in all subsequent experiments.

2. *The limit of detection of beryllium from a base solution*

For statistical reasons we consider a safe upper limit of detection to be a quantity of beryllium equal to three times the standard deviation of its determination.

In order to find approximate values for the standard deviations three sets of eight determinations were made on 50 ml of a solution of the same composition as the "base" solution described above except that the sodium acetate was omitted. One set contained no beryllium, the other two 0.25 and 0.5 μg respectively. A blank determination was made alongside each of the 0.5 and 0.25 μg determinations and used to correct the extinctions obtained. The results are collected in Table II.

TABLE II

Extinction of Blank	Extinction of 0.25 μg —Extinction of corresponding blank	Extinction of 0.35 μg —Extinction of corresponding blank
0.058	0.042	0.054
0.069	0.026	0.064
0.056	0.026	0.065
0.079	0.025	0.060
0.062	0.032	0.080
0.081	0.014	0.075
0.046	0.045	0.069
0.043	0.033	0.076
Mean 0.062	Mean 0.030	Mean 0.068
s 0.014	s 0.010	s 0.008

It will be seen from this table that three times the standard deviation of the determination of 0.25 μg is about equal to 0.25 μg. This weight of beryllium will therefore be considered as the limit of detection. Even allowing for any reasonable skewness of distribution a quantity of beryllium equal to or greater than 0.25 μg should nineteen times out of twenty be detectably greater than a parallel blank determination.

3. *The percentage recoveries of beryllium from a "base" solution*

Various amounts of beryllium were added to 50.0 ml of the base solution used above and the beryllium was then determined by the full method given below. The results of these determinations are shown in Table III and indicate that within the limits of experimental error full recoveries of beryllium can be obtained.

TABLE III

μg Be added	Extinction of blank	Corrected Extinction of Determination	μg Be found	Percentage Recovery
0.5	0.08	0.06	0.45	91
1.0	0.08	0.12	0.91	91
2.0	0.09	0.27	2.05	102
2.5	0.08	0.33	2.52	101
4.0	0.09	0.51	3.86	97
5.0	0.08	0.65	4.9	98
6.0	0.09	0.80	6.05	101
7.0	0.09	0.89	6.75	97
8.0	0.09	1.06	8.0	100
9.0	0.09	1.16	8.8	98
10.0	0.09	1.30	9.8	98
10.0	0.06	1.26	9.5	95

References p. 471.

III. DETAILS OF THE METHOD

N.B. To avoid interference in the absorptiometric finish, the stopcocks of separating funnels should be lubricated with a silicone type grease and not with vaseline.

The concentration of beryllium

To 50 ml of the solution containing up to 10 μg of beryllium, (neutralise any excess acid so that the pH is about 0.5-1, but not greater than 2) add 2.0 ml of 10 per cent. complexone and adjust the pH of the solution to about 7-8 by the addition of 0.1*N* sodium hydroxide (greenish blue tint of bromo-thymol blue). Add 5 ml of 5 per cent. aqueous acetyl acetone and once more adjust the pH to 7-8. Allow the solution to stand for five minutes and then extract it with three 10.0 ml portions of chloroform. Combine the extracts in a platinum dish.

The wet destruction of the chloroform extracts

Cover the chloroform extracts with about 15 ml of water, 2.0 ml of concentrated nitric acid (16*M*) and 2.0 ml of 60 per cent. perchloric acid. Evaporate off the chloroform on a water bath and then transfer the dish to a hot plate and continue the evaporation to dryness. Repeat the evaporation with a further 2.0 ml of nitric and perchloric acids after which no organic material should remain.

The absorptiometric finish

Dissolve the residue from the wet oxidation in about 15 ml of 0.1*N* nitric acid and transfer the solution to a separating funnel. Add a few drops of bromo-thymol blue indicator followed by 1 ml of 2 per cent. complexone reagent. Adjust the pH of the solution to about pH 7 by the addition of 0.1*N* sodium hydroxide. Add 2 ml of 1 per cent. aqueous acetyl acetone and readjust the pH to 7. Allow the solution to stand for 5 minutes and then extract it with three 8 ml portions of chloroform, the extracts being collected in a 25 ml measuring flask. Adjust the volume to 25 ml by the addition of chloroform and transfer the whole (without further addition of chloroform) to a separating funnel containing 50 ml of 0.1*N* sodium hydroxide. After shaking the solutions vigorously for 30-60 seconds allow the two layers to separate and repeat the aqueous alkali extraction with a further 50 ml of 0.1*N* sodium hydroxide. Finally run the chloroform through a small filter paper into a 1 cm quartz cell and measure the extinction of the solution at a wavelength of 2950 A against a blank of pure chloroform.

Calibration

To 25 ml of 0.02 *M* sodium chloride solution add known quantities of beryllium. Continue the determination as described in the last paragraph above and plot a calibration curve of μg beryllium against extinction.

IV. DISCUSSION

Acetyl acetone has proved to be a useful reagent both for the concentration and the absorptiometric determination of traces of beryllium. Other β-diketones would probably be equally effective but they are unlikely to be much more sensitive or specific and are less readily available. Beryllium acetyl acetonate has a high molar extinction coefficient in the region of 2950 A and this makes the method as sensitive as any to be found in the literature.

The sensitivity of the method also relies to some extent on the small equivalent weight of beryllium, the corresponding molar extinction coefficients of the iron and aluminium complexes being of about the same order. Although many metals form acetyl acetonates the conditions of formation used here appear to make the reagent fairly specific for beryllium, only iron and aluminium of the more common elements giving serious interference.

The use of complexone (ethylene diamine tetra-acetic acid), however, makes acetyl acetone virtually specific for beryllium which is only weakly complexed while even mg quantities of other metals are complexed to such an extent that they no longer react. Should the amount of iron and aluminium exceed about 5 mg however it would probably be advantageous to remove these elements by an oxine extraction. Most anions give no interference but the presence of citrate causes low recoveries of beryllium and should be avoided. Large concentrations of acetate also have an adverse effect and should if possible be absent.

Although the limit of detection of beryllium may vary considerably depending on the amount and number of other cations present in solution the figures shown in Table II are considered to be fairly representative of results obtained from a typical residue in which the beryllium is to be determined. From these data the statistical limit of detection evaluates as about 0.25 μg of beryllium and it is unlikely that this could be lowered appreciably by using longer cells or more concentrated extracts.

There is no apparent bias in the recoveries of added beryllium to the typical base solution and the data in Table III indicate a precision of about ± 5 per cent. at a 10 μg level.

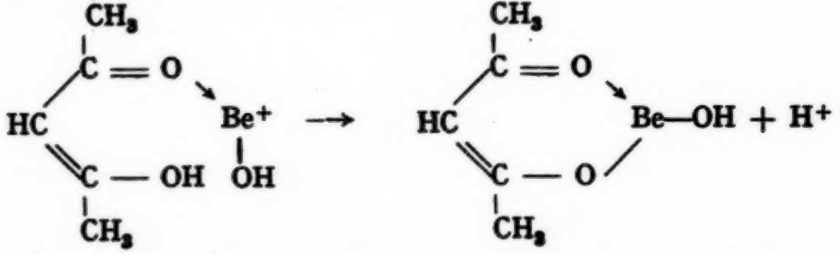
The mechanism of the reaction between beryllium and acetyl acetone is to be the subject of a further full study, but it will be seen from Fig. 2 that full recoveries of beryllium are obtained over a pH range between that required to give the first inflection in the titration curve of Be^{+2} and the inflection in the titration curve of acetyl acetone. The first inflection of the titration curve of Be^{+2} with alkali in dilute solution corresponds to the formation of a $Be(OH)^+$ ion which subsequently gives an uncharged beryllium hydroxide $Be(OH)_2$ molecule at the second inflection point. The inflection in the reagent titration curve corresponds to the ionisation of one enol group in the ketone.

$$CH_3CO\text{-}CH{=}C(OH)\text{—}CH_3 \rightleftharpoons CH_3CO\text{-}CH{=}C(O)^-\text{—}CH_3 + H^+$$

As this ionisation becomes complete it will be seen that no beryllium acetyl acetonate is formed. It must be assumed, therefore, that the reaction forming the beryllium acetyl acetone complex is between a basic form of beryllium (both $Be(OH)^+$ and $Be(OH)_2$) and the unionised form of the reagent.

It has been confirmed by us, experimentally, that the reaction with $Be(OH)_2$ gives rise to no pH change (as would be expected with a simple water elimination reaction) whereas, when the species $Be(OH)^+$ combines, one hydrogen ion is liberated.

In the latter case the reaction must be,



followed by a further condensation of acetyl acetone with the beryllium acetyl acetonate hydroxide to form the final beryllium complex.

ACKNOWLEDGEMENTS

This paper is published by permission of the Chief Scientist, British Ministry of Supply. The authors wish to acknowledge the assistance of Mr. D. A. Charman during the earlier stages of the work.

SUMMARY

This paper describes the development of a method for the determination of μg quantities of beryllium using acetyl acetone. This reagent is first used to isolate the beryllium, after interfering elements have been complexed with ethylene diamine tetra-acetic acid. The beryllium is then determined absorptiometrically as the acetyl acetone complex using radiation of wavelength 2950 A. The method will detect 0.25 μg of beryllium with certainty and determine larger amounts with a precision of about ± 5 per cent.

RÉSUMÉ

Les auteurs décrivent un microdosage de glucinium au moyen d'acétyl-acétone. Ce réactif permet de séparer le glucinium, après masquage des ions gênants à l'aide de l'acide éthylène-diamine-tétracétique. Le glucinium est alors dosé absorptiométriquement à l'état de complexe-acétylacétone, longueur d'onde 2950 A. Cette méthode permet de déceler 0.25 μg de glucinium et d'obtenir, pour des teneurs plus fortes, une précision de ± 5 %.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser beschreiben eine Mikro-Bestimmungsmethode des Berylliums mit Hilfe von Acetylaceton. Mit Hilfe dieses Reagens wird das Beryllium, nach Maskierung der störenden Ionen, mit Äthylendiamin-tetraessigsäure, isoliert. Hierauf wird es absorptiometrisch, als Komplexverbindung mit Acetylaceton, bei 2950 A bestimmt. Mit Hilfe dieser Methode kann man bis zu 0.25 μg Beryllium nachweisen und grössere Mengen mit einer Genauigkeit von ± 5 % bestimmen.

REFERENCES

[1] M. W. Cucci, W. F. Neumann and B. J. Mulryan, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 1358.
[2] W. Stross and G. H. Osborn, *J. Soc. Chem. Ind.*, 63 (1941) 249.
[3] A. L. Underwood and W. F. Neumann, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 1348.
[4] H. V. Meek and C. V. Banks, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 1512.

Received November 23rd, 1951

QUANTITATIVE ANALYSIS BY ELECTRO-CHROMATOGRAPHY ON PAPER

I. THE SEPARATION AND GRAVIMETRIC DETERMINATION OF COPPER

by

J. R. A. ANDERSON AND M. LEDERER

N. S. W. University of Technology, Sydney (Australia)

DISCUSSION

A combination of partition chromatography with electrophoresis was used by HAUGAARD AND KRONER[1] for the separation of amino-acids. The ionophoretic or electrophoretic separations of proteins, peptides or amino-acids on strips of filter paper across which an electrical potential was applied, have been described by WIELAND AND FISHER[2], DURRUM[3] and BISERTE[4]. SCHWARZ[5] has recorded the application of micro-electrophoresis on filter paper for establishing the identity and purity of micro-quantities of proteins. KRAUS AND SMITH[6] used a method involving the electromigration of inorganic ions on filter paper as a rapid procedure for the determination of the sign of the charge of complex ions and for obtaining estimates of the stability constants of complexes. The technique termed "ionography" was employed by MCDONALD, URBIN AND WILLIAMSON[7] for determining the measurement of ion migration on paper in an electric field, a strip of filter paper serving as a path along which ions or charged particles migrate under the influence of a potential gradient. The qualitative separation of copper from many other metals by ionophoresis on paper strips was recently reported by LEDERER AND WARD[8]. These workers found that by ionophorising a mixture of copper, gold, platinum and palladium, a mixed band of gold, platinum and palladium travelled towards the anode, while the copper alone travelled towards the cathode. In this paper, a technique of ionophoresis on paper is described which permits of the quantitative separation of up to 20 mg of copper from its admixture with gold, platinum and palladium, a hydrochloric acid solution being employed. The solution analysed was placed on a strip of paper pulp, the ends of which were immersed in cells containing a mixture of normal hydrochloric acid and potassium chloride. A potential of 12 volts was applied, carbon electrodes being used. The separations were carried out at room temperature (15-20° C). By this method it was possible to completely separate the copper from the noble metals as a blue coloured band. This was cut out, and, after suitable treatment, the copper was determined by electrodeposition. Qualitative examination of the copper deposited showed it to be free from other metals.

A reduction in the volume of chlorine evolved during the electrolysis of the solvent was achieved by adding hydroxylamine hydrochloride to the anode compartment before applying the potential. In this case the noble metals moved towards the cathode and were adsorbed on the paper. The copper also travelled towards the cathode but its separation from the noble metals was not complete.

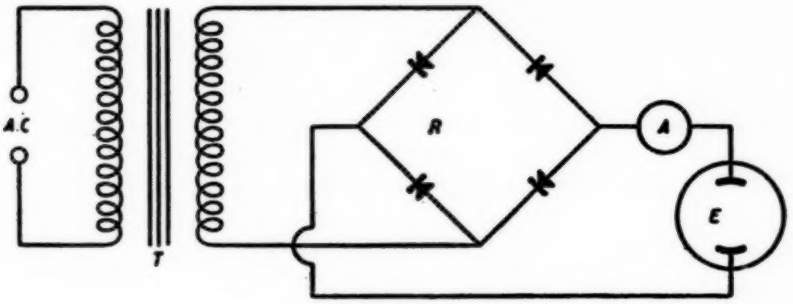


Fig. 1.

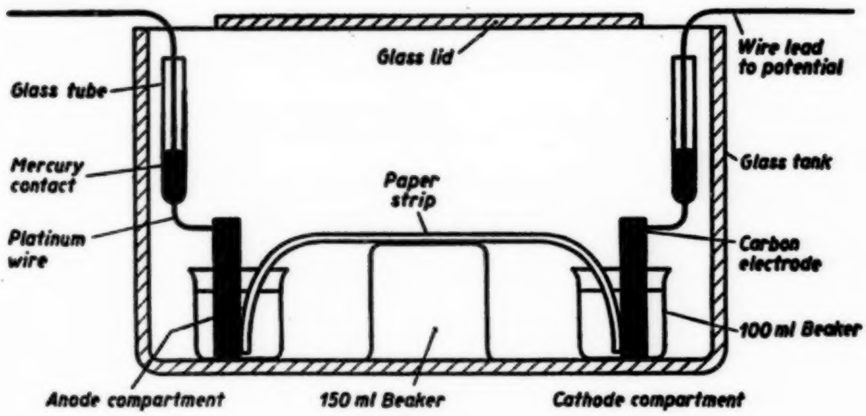

Glass lid
Wire lead to potential
Glass tube
Mercury contact
Glass tank
Paper strip
Platinum wire
Carbon electrode
100 ml Beaker
Anode compartment
150 ml Beaker
Cathode compartment

Fig. 2.

TECHNIQUE

1. *Electro-chromatographic separation*

The apparatus used for the separation of the copper in the solution being analysed is shown in Figs. 1 and 2. A transformer and selenium rectifier are used to reduce the 240 volt A.C. mains supply to 12 volts D.C. The electrodes used are 100 mm lenghts of spectrograph carbon rod, 9 mm in diameter. Platinum wires sealed into glass tubes containing mercury as contacts, connect each electrode to the source of potential. The electrodes are each placed in 100 ml beakers containing 50 ml *N* HCl and 25 ml *N* KCl, the whole being enclosed in a clear glass tank which is loosely covered by means of a glass plate so as to permit escape of the chlorine evolved during the electrolysis. A strip of D.S. filter medium

(Industrial Equipment (A/sia) Pty. Ltd., Sydney) about 6 mm thick, 25 mm wide and 250 mm long, is bent at right angles 50 mm from each end. One millilitre of the solution under analysis is now allowed to drip on the paper at a point 75 mm from one end, at such a rate as to produce a spot about 25 mm in diameter. The paper is placed in the beakers containing the electrolyte solution in such a manner that the end containing the spot is placed in the anode compartment. The paper, which is supported on an upturned 150 ml beaker so as to form a bridge, is then moistened with N HCl by means of a pipette, care being taken not to wash the solution from the paper, and the potential applied and left on overnight. A current of about 200 milliamperes is recorded. After a short time the copper is seen to separate as a blue band which travels towards the cathode, and in about 18 hours its complete separation from the noble metals is effected. This blue band, which measures about 75 mm in length and which is equivalent to about 2 g of the original paper pulp, is now cut out and its copper content determined electrolytically.

TABLE I

ELECTROLYTIC DETERMINATION OF COPPER IN PAPER CUTTINGS AFTER IONOPHORESIS

Weight of metals taken g	Weight of copper recovered g	Average weight of copper recovered g
Copper 0.0161 (Cu^{+2})	0.0162	0.0162
	0.0162	
Gold 0.0074 (Au^{+3})	0.0165	
Platinum 0.0072 (Pt^{+4})	0.0159	
	0.0162	
Palladium 0.0046 (Pd^{+2})	0.0165	
	0.0162	
	0.0162	

2. *Estimation of copper*

The cutting containing the copper is treated with 10 ml 15 N HNO_3 and 5 ml 36 N H_2SO_4, and the mixture heated to fumes of sulphur trioxide. This procedure is repeated until all the organic matter is destroyed. The solution is now cooled, diluted with water, filtered if necessary, and then made ammoniacal. The blue colour of the cupric tetrammine compound is then discharged with 5 N HNO_3, the solution diluted to 150 ml and electrolysed for one hour with a current of $N.D_{100} = 1.3$ amperes and 2.5 volts. The copper deposit is washed successively with water, ethyl alcohol and diethyl ether, and, after drying at 105° C, is cooled and weighed. The analytical data is given in Table I.

References p. 475.

CONCLUSION

As shown in Table I, the separations carried out are quantitative. It would appear, therefore, that the use of paper strips in the manner described could be satisfactorily applied to the quantitative separation of many metallic ions. Further quantitative determinations along the lines described, but using varying solvents and potentials, are contemplated in the near future.

SUMMARY

Up to 20 mg of copper can be quantitatively separated from small quantities of gold, platinum and palladium, by ionophoresis on strips of paper pulp, 6 mm thick, 25 mm wide and 250 mm long. One millilitre of the hydrochloric acid solution of the metallic salts is placed on the paper, the ends of which are placed in cells containing 50 ml *N* HCl and 25 ml *N* KCl. The paper is then moistened with *N* HCl. Carbon electrodes are used and are connected to a 12 volt D.C. supply, a current of about 200 milliamperes being recorded. The copper travels towards the cathode and after about 18 hours separates completely from the noble metals as a blue band about 75 mm in length. This band is cut out and used for the determination of the copper by electrodeposition, after decomposition of the organic matter by means of concentrated nitric and sulphuric acids.

RÉSUMÉ

Il est possible de séparer quantitativement le cuivre (jusqu'à 20 mg) de petites quantités d'or, de platine et de palladium, par ionophorèse sur des morceaux de pulpe de papier: épaisseur 6 mm, largeur 25 mm et longueur 250 mm. On dépose sur le papier 1 ml d'une solution chlorhydrique des sels métalliques. Les extrémités de la colonne de papier sont plongées dans des cuves renfermant 50 ml HCl *N* et 25 ml KCl *N*. Le papier est imbibé de HCl *N*. On utilise des électrodes de carbone (12 volts et environ 200 μa). Le cuivre migre vers la cathode. Après 18 heures il se sépare quantitativement des métaux nobles, en donnant une bande blue de 75 mm de longueur; cette bande est coupée et le cuivre est dosé par électrolyse, après décomposition de la matière organique au moyen des acides nitrique et sulfurique.

ZUSAMMENFASSUNG

Bis zu 20 mg Kupfer können quantitativ von kleinen Mengen Gold, Platin und Palladium durch Ionophorese auf Streifen von Papiermasse (6 mm dick, 25 mm breit und 250 mm lang) getrennt werden. 1 ml der Salzsauren die Metallsalze enthaltenden Lösung wird auf das Papier gebracht, dessen Enden in Zellen, welche 50 ml *N* HCl und 25 ml *N* KCl enthalten, eingeführt werden. Das Papier wird dann mit *N* HCl befeuchtet. Man verwendet Kohlenelektroden die man mit einer Gleichstromquelle von 12 Volt verbindet, wonach ein Strom von 200 Milliampere gemessen wurde. Das Kupfer wandert zur Kathode und ist nach 18 Stunden vollständig in Form eines blauen Bandes von 75 mm Länge von den Edelmetallen getrennt. Dieses Band wird ausgeschnitten und zur Bestimmung des Kupfers durch Elektrolyse, nach Zerstörung der organischen Stoffe mit konz. Salpetersäure und Schwefelsäure verwendet.

REFERENCES

[1] G. HAUGAARD, AND T. D. KRONER, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 2135.
[2] T. WIELAND, AND E. FISCHER, *Naturwissenschaften*, 35 (1948) 29.
[3] E. L. DURRUM, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 2943.
[4] G. BISERTE, *Biochim. Biophys. Acta*, 4 (1950) 416.
[5] V. SCHWARZ, *Nature*, 167 (1951) 404.
[6] K. A. KRAUS AND G. W. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4329.
[7] H. J. McDONALD, M. C. URBIN, AND M. B. WILLIAMSON, *Science*, 112 (1950) 227.
[8] M. LEDERER, AND F. L. WARD, *Aust. J. Sci.*, 13 (1951) 114

Received August 25th, 1951

CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF MINERAL OILS

by

C. BOELHOUWER, A. J. VAN RIEMSDIJK, J. VAN STEENIS AND
H. I. WATERMAN

Laboratory of Chemical Engineering, The University, Delft (Netherlands)

INTRODUCTION

The analysis of mixtures of hydrocarbons by means of chromatography has been the subject of numerous investigations, and remarkable results have been obtained in this field[1,2]. According to MAIR, c.s.[2], in general separation of non-aromatic (paraffinic, cyclo-paraffinic) and aromatic compounds can be easily achieved and this has found wide application in the analysis of mineral oils[3].

In this paper a comparison is made between the results of chromatographic analysis of fractions of mineral oil distillates and the direct structural analysis of these fractions with the aid of the physical constants n (refractive index), d (density) and M (molecular weight), the so-called *n,d,M-method*[4]. The mineral oil fractions, used in this investigation, were narrow cuts obtained by vacuum distillation of topped Venezuelan and Borneo crude oils; they have been described elsewhere[5].

EXPERIMENTAL PART

Chromatographic analysis of the oil fractions was executed in a glass column (3000 × 16 mm) over silicagel[6]. Collection of the percolate in fractions of about the same weight was possible by using an automatic collector as shown in Fig. 1.

The collector consists of a revolving disc A provided with a number of guide tubes, in which test tubes of equal weight are hanging. On rotating A the test tubes reach one by one the right hand scale of the balance B *via* an inclining slot D. The percolate flows *via* a small syphon H in the test tube on B in portions of *ca* 1 ml until the balance turns. By this movement the mercury switch C shuts the electric circuit S and the electromagnet E draws up the iron pin P, thus enabling the disc A to rotate under the influence of the weight G. On the balance scale the filled test tube is replaced by an empty one, the scale rises and the current in S is interrupted so that P comes down and further rotating of

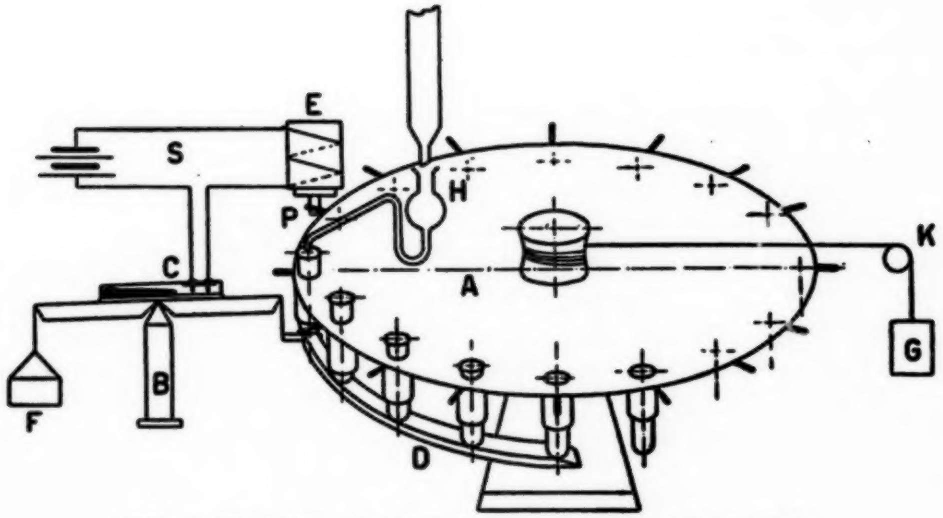


Fig. 1. Fraction collector for chromatographic analysis

A is prevented until the next turning of the balance. To prevent sticking of the apparatus owing to friction, it is advisable to keep the collector in a constant quiver by means of a small electromagnetic vibrator. The weight of the percolate fractions can be regulated by means of the counterweight *F*.

Before filling the column is dried carefully by external heating (electrical wire), blowing dry air through it. *Ca* 250 g of silicagel, heated at 180° C for *ca* 12 hours, is transferred immediately to the hot column and after cooling (with exclusion of any moisture) a weighed amount of oil (20-25 g) diluted with an equal volume of *n*-pentane is brought on the adsorbent and pressed in the column by means of air (gage pressure *ca* 10 cm of mercury). When the liquid has just been taken up by the silicagel, 250 ml of pure *n*-pentane are added from a dropping funnel. After 5-6 hours the liquid has reached the bottom of the percolation column and starts dropping into the collector. When the pentane has disappeared into the the column, 250 ml of dry neutral carbon tetrachloride are added and thereafter the same amount of ether.

The percolate fractions are freed from solvent by distillation (the last traces in a vacuum) and weighed accurately. The refractive indices are determined by means of an Abbe refractometer.

DISCUSSION OF RESULTS

The amounts of the succeeding solvents used in the percolation experiments were each largely sufficient for the eluation of distinct groups of components, the weights of oil remaining in the collection tubes after distilling off the solvent being negligible in the last fractions of each consecutive eluant (see Fig. 2). Especially the percolation with *n*-pentane is very selective, the eluation with carbon tetrachloride taking place more gradually.

The *refractive indices* of the oil fractions, eluated by the successive solvents, allow a rather sharp classification in three groups (see Figs. 3 and 4), *viz.*

1. n_D^{20}: 1.43-1.48 paraffins and naphthenes.
2. n_D^{20}: 1.49-1.55 predominantly 1 ring-aromatic compounds.
3. n_D^{20}: 1.56-1.60 predominantly 2 ring-aromatic compounds.

This is confirmed by the *n,d,M-analysis* of the united oil fractions of each of these groups (Table I). The *pentane fractions* hardly contain any aromatics, separation of non-aromatic and aromatic compounds being easily performed. Also the aromatic ring contents of the other groups agree fairly well with expectation; it must be taken into account that the *n,d,M-method* cannot be recommended for the greater part of these fractions, because of their strongly aromatic character[7].

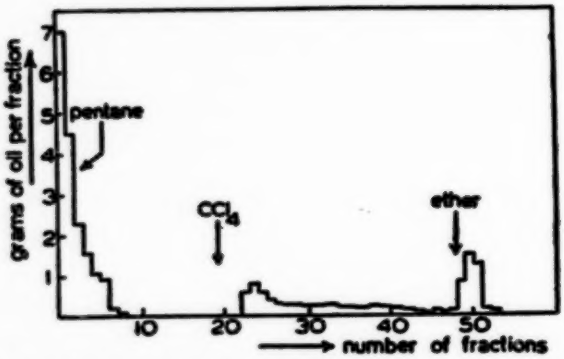


Fig. 2. Chromatographic analysis of a Borneo oil fraction (No. 4). Weight of oil in fractions

From the chromatograms of the several mineral oil distillates the percentages of non-, 1 ring-, and 2 ring-aromatics can be derived; this enables calculation of the $\%C_A$, the percentage of carbon atoms, present in aromatic ring structure, with the aid of the molecular weights determined of the collected oil fractions of each of these groups. As is shown in Table II there is a fairly good agreement between the values obtained in this way and the results of the direct *n,d,M*-analyses of the different starting materials.

The losses of oil in the percolation experiments amounted to 5-10 % of the original quantities. These losses, however, may be deemed to be distributed regularly over the different groups, as was proved by comparison of the collected percolation fractions of an oil with the original sample.

The authors thanks are due to Ir. K. ROUKEMA, Mr. G. J. F. STIJNTJES, Mr. G. H. MULLER, Mr. F. L. STEENKS and Mr. W. VERSLUYS, for executing part of the experimental work.

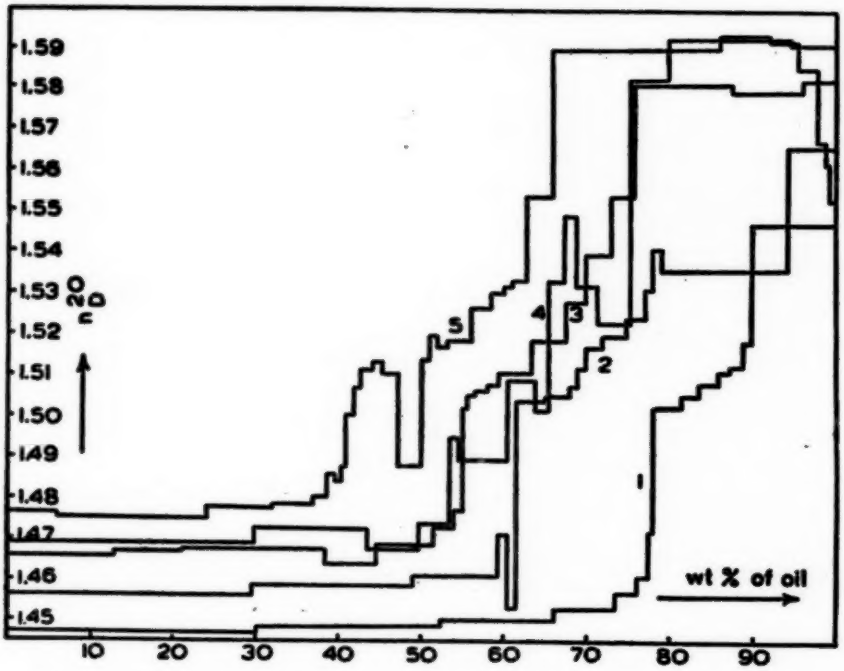


Fig. 3. Chromatographic analysis of Borneo crude oil fractions

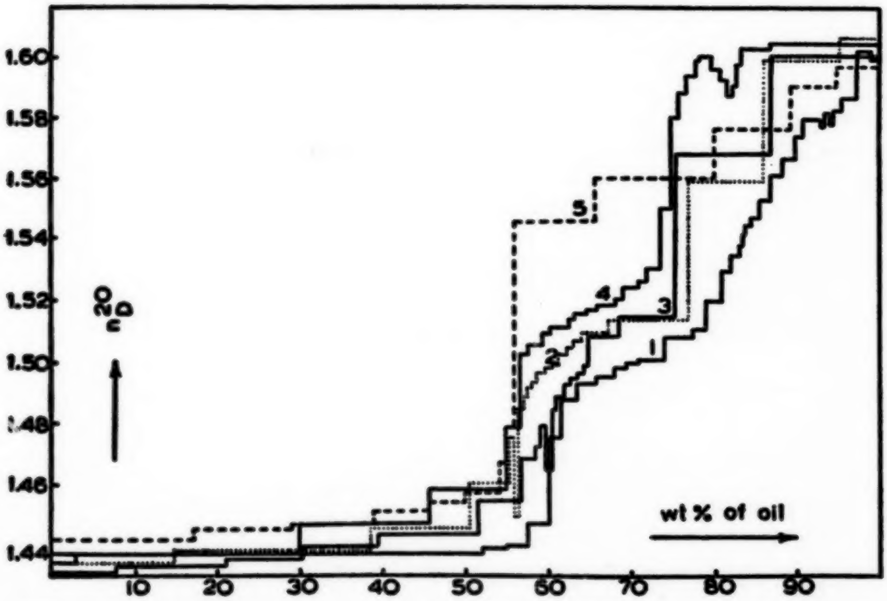


Fig. 4. Chromatographic analysis of Venezuelan crude oil fractions

References p. 482.

TABLE I

RING ANALYSIS OF THE PERCOLATION-FRACTIONS OF BORNEO- AND VENEZUELAN CRUDE OIL FRACTIONS

Oil fraction		n_D^{20}	d_4^{20}	Mol. weight	Average number of aromatic rings per molecule	% C_A
Borneo oil fraction 1	1	1.4386	0.7938	173	0.0	—1
	2	1.4733	0.8435	160	0.0	+2^5
	3	1.5035	0.8857	148	0.7^5	41
	4	1.5423	0.9331	148	1.1^5	62
	5	1.5760	0.9706	145	1.5	83
	6	1.6007	—	—	—	—
Borneo oil fraction 2	1	1.4380	0.7882	210	-0.0^5	—2^5
	2	1.4518	0.8244	190	-0.0^5	—2
	3	1.5078	0.8906	154	1.0	42
	4	1.5613	0.9555	151	1.4	73
	5	1.6021	1.0015	156	1.9	95^5
Borneo oil fraction 3	1	1.4368	0.7836	191	0.0	0
	2	1.4459	0.8076	189	0.0	—0^5
	3	1.4630	0.8491	180	0.0	1^5
	4	1.5098	0.8973	170	0.8	39
	5	1.5697	0.9663	153	1.5	77
	6	1.6029	1.0049	145	1.7^5	97
Borneo oil fraction 4	1	1.4388	0.7849	192	0.0^5	3
	2	1.4528	0.8220	219	0.0	—1
	3	1.5133	0.9116	170	0.8	37
	4	1.5976	0.9979	146	1.7	94
Borneo oil fraction 5*	1	1.4438	0.7980	208	0.0	0^5
	2	1.4529	0.8219	182	0.0^5	2^5
	3	1.5542	0.9537	168	1.3	63
	4	1.5840	0.9834	158	1.7	84
Venezuelan oil fraction 2	1	1.4584	0.8358	214	0.1^5	6
	2	1.5139	0.9203	215	0.8	29
	3	1.5365	0.9493	196	1.0	43
	4	—	—	—	—	—
Venezuelan oil fraction 3	1	1.4665	0.8534	298	0.0	4
	2	1.5190	0.9256	260	0.9^5	30
	3	1.5820	1.0252	216	1.6	46
Venezuelan oil fraction 4	1	1.4732	0.8643	330	0.0	—0^5
	2	1.5207	0.9365	270	0.9	26
	3	1.5928	1.0392	260	1.9^5	61
Venezuelan oil fraction 5	1	1.4788	0.8746	390	0.0	0^5
	2	1.5169	0.9300	355	0.9^5	21^5
	3	1.5858	1.0328	300	1.9^5	54

* see footnote Table II.

TABLE II

COMPARISON OF % CA CALCULATED FROM *n,d,M* AND FROM CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS

Oil fractions investigated	boiling range °C	Physical constants			Chromatographic analysis			%C_A, calculated from	
		n_D^{20}	d_4^{20}	Mol weight	wt% saturates	wt% 1 ring aromatics	wt% 2 ring aromatics	*n,d,M*	chromatographic analysis
Borneo oil									
fraction 1	-66/0.5 mm	1.4707	0.8363	152	60	26	14	25.8	26[5]
fraction 2	66-75/ 0.5 mm	1.4759	0.8446	159	56	21	23	26.8	30[5]
fraction 3	75-81/ 0.5 mm	1.4818	0.8537	166	60	16	24	28.2	29
fraction 4	81-85/ 0.5 mm	1.4884	0.8634	169	56	19	25	30.8	30[5]
fraction 5*	85-91/ 0.5 mm	1.4935	0.8709	175	56	16**	28**	32.3	32
Venezuelan oil									
fraction 1	49-89/ 1 mm	1.4654	0.8400	175	77	13	10	12.1	11
fraction 2	89-117/ 1 mm	1.4852	0.8755	205	62	32	6	18.3	16[5]
fraction 3	117-151/ 1 mm	1.5013	0.9036	248	53	23	24	20.5	21
fraction 4	151-183/ 1 mm	1.5143	0.9255	304	54	22	24	22.4	19[5]
fraction 5	183-208/ 1 mm	1.5227	0.9396	353	40	25	35	23.7	22

* separated with benzene in stead of carbon tetrachloride; causing a bad separation between 1 ring and 2 ring aromatic compounds.
** roughly estimated.

SUMMARY

A simple fraction collector for chromatographic work was used in the analysis of a number of oil fractions, allowing a separation in three main groups, containing respectively the non-aromatic, mono-aromatic and di-aromatic compounds. Separations between non-aromatics and aromatics were very sharp, between mono- and di-aromatics, however, less pronounced.

The results were compared with the direct analysis of the fractions by means of the *n,d,M*-method.

RÉSUMÉ

Par chromatographie, il est possible de séparer un certain nombre de fractions

d'huile minérale, en 3 groupes principaux: les composés non-aromatiques, les mono-aromatiques et les di-aromatiques. Les séparations entre les non-aromatiques et les aromatiques sont très bonnes, elles le sont moins entre les mono- et les di-aromatiques.

Les résultats obtenus ont été comparés à ceux de la méthode directe „*n,d,M*.".

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der chromatographischen Methode kann man, bei einer Anzahl von Ölfraktionen, eine Trennung in drei Hauptgruppen bewerkstelligen, welche die nicht-aromatischen, die mono- und die diaromatischen Bestandteile enthalten. Die Trennungen von aromatischen und nicht aromatischen Bestandteilen sind sehr sauber, weniger dagegen die Trennungen von mono- und diaromatischen Bestandteilen.

Die Ergebnisse wurden mit denjenigen der direkten „*n,d,M*-Methode" verglichen.

REFERENCES

[1] W. M. Smit, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 671.

[2] B. J. Mair and J. D. White, *J. Res. Natl. Bur. Standards*, 15 (1935) 51;
B. J. Mair, S. T. Schicktanz and F. W. Rose, *ibid.*, 15 (1935) 557;
B. J. Mair and A. J. Streiff, *ibid.*, 24 (1940) 395;
A. F. Forziati, C. B. Willingham, B. J. Mair and F. D. Rossini, *ibid.*, 32 (1944) 11;
B. J. Mair, *ibid.*, 34 (1945) 435;
B. J. Mair and F. D. Rossini, *Ind. Eng. Chem.*, 39 (1947) 1072.

[3] G. U. Dimeen, C. W. Bailey, J. R. Smith and J. S. Ball, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 19 (1947) 992;
M. R. Lipkin, W. A. Hoffecker, C. C. Martin and R. E. Ledley, *ibid.*, 20 (1948) 131;
A. E. Spakowski, A. Evans and R. R. Hibbard, *ibid.*, 22 (1950) 1419;
R. R. Hibbard, *Ind. Eng. Chem.*, 41 (1949) 197.

[4] K. van Nes and H. A. van Westen, *Aspects of the Constitution of Mineral Oils*, Elsevier Publishing Co. 1951.

[5] H. I. Waterman and C. van Vlodrop, *Chem. Weekblad*, 38 (1941) 92;
A. G. Haenen, J. van Steenis and H. I. Waterman, Congrès de Chimie Industrielle, Milano, September 1950.

[6] Silicagel (grade C) delivered by „Droogtechniek", Rotterdam.

[7] See ref. 4, p. 338.

Received December 7th, 1951

SOCIETY OF PUBLIC ANALYSTS AND OTHER ANALYTICAL CHEMISTS

PHYSICAL METHODS GROUP

The Thirty-fifth Ordinary Meeting of the Physical Methods Group of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists was held in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W.1., on Tuesday, February 19th, 1952.

Dr. **Haslam** was in the Chair, and the following papers were presented and discussed: —

Electrographic Analysis — A brief survey of its development with special reference to recent British apparatus, by P. R. Monk, B.Sc., A.R.C.S., A.R.I.C.

The electrographic method was developed independently by **Glazunov and Fritz** in 1929, who improved the old "sulphur print" of **Baumann** by replacing simple chemical attack by an electrolytic method. Few papers were published until the late war, when H. W. **Hermance** of the Bell Telephone Laboratories published his paper covering a number of metals (1940). From 1942 on, publications were fairly frequent and in 1949 the subject achieved prominence in an A.S.T.M. Symposium on methods for the rapid identification of metals.

By making the metal to be tested the anode in an electrolytic cell, a small quantity was transferred to the absorbent paper or other similar material used as carrier for the electrolyte. A piece of aluminium was generally used as a cathode. The paper was then treated with a suitable developing agent to form a colour characteristic of the metal. This part of the work owed a great debt to **Feigl**, whose work on spot tests is renowned.

The method could be used for several purposes: —

(1) As a spot test for metals, alloys, or platings, to identify the constituents.
(2) Electrographic printing, showing structure and inclusions.
(3) Detecting pinholes in plated or painted coatings.

The identification of certain alloys and stainless steels by electrographic methods, by G. C. Clark, A.R.I.C., and E. E. Hale, A.R.I.C.

Electrographic methods afforded a means of sampling metals and alloys which could then be classified by means of spot tests employing specific reagents.

Among the materials covered by this paper were copper, nickel and their alloys, and the alloy steels in general use in industry.

The methods had been found to be particularly valuable in the identification of the constructional materials of chemical plant both new and second-hand. Mutilation of the plant by drilling, cutting or filing to obtain a sample was avoided.

Suggestions were made indicating fields into which the work could be extended.

BIOLOGICAL METHODS GROUP

The Seventh Annual General Meeting of the Biological Methods Group was held in the Anatomy Lecture Theatre, University College, Gower Street, London, W.C.1, on Thursday, December 13th, 1951, at 6.15 p.m.

This was followed by an Ordinary Meeting of the Group at 6.30 p.m. The following papers were presented and discussed:

A Critique of *in vitro* Estimation of Therapeutic Index (Toxicity Index), by S. Morris and A. Jones.

Units of Biological Activity, by N. T. Gridgeman.

A SPOT TEST FOR COBALT BASED ON CATALYTIC EFFECT

by

PHILIP W. WEST AND LLOYD A. LONGACRE

Coates Chemical Laboratories, Louisiana State University, Baton Rouge, La. (U.S.A.)

The uses of catalyzed reactions as a means of qualitative analysis are recorded throughout the literature. Several reviews and discussions have been devoted to catalysis in analytical chemistry[1, 2]. In spot test analysis particularly, catalysis is the basis of many of our well-known tests[3]. Although the mechanism of catalyzed reactions may not be fully understood always, it is known that in most cases very minute quantities of material can be detected by the mere fact that the material is a catalytic agent in some distinctive reaction. In many cases, reactions will be catalytically accelerated only by the one type of agent, making such action specific or selective. A very good discussion of catalysis and classification of catalyzed reactions has been presented by FEIGL[1].

It has been reported elsewhere that cobalt salts under certain conditions exert a catalytic effect on some analytically important reactions such as the decomposition of alkali hypobromite[4] and the oxidation of hypophosphate to phosphate[5].

It has been found in these laboratories that manganese(II) undergoes a slow oxidation by butyraldehyde to form the hydrated manganese(IV) oxide. The reaction is very slow but can be greatly accelerated by the addition of small amounts of cobalt(II). The present investigation was undertaken to develop a spot test for the cobaltous ion based on its catalytic effect on the oxidation of the manganese(II) ion in the presence of ammonium acetate and butyraldehyde.

EXPERIMENTAL

The entire investigation was carried out on the medium of a white spot plate. The interference study in general followed the procedure recommended by WEST[6]. The concentrations of the ions being investigated were one hundred times the concentration of the cobalt(II) ion.

The ions investigated in the interference study are given below in their simpler form although it is realized that some are found as complex ions.

Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Cu^{++}, Ag^+, $AuCl_4^-$, Be^{+2}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Sr^{+2}, Ba^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2}, Hg^{+2}, BO_2^-, $B_4O_7^{-2}$, Al^{+3}, Ga^{+3}, In^{+3}, La^{+3}, Ce^{+3}, Tl^+, CO_3^{-2}, SiO_3^{-2}, GeO_3^{-2}, Sn^{+4}, Pb^{+2}, Zr^{+4}, Th^{+4}, NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-, $H_2PO_2^-$, HPO_4^{-2}, HPO_3^{-2}, PO_3^{-3}, $P_2O_7^{-4}$, V^{+3}, VO_3^-, $HAsO_4^{-2}$, $HAsO_3^{-2}$, Sb^{+3}, Sb^{+5}, Bi^{+3}, S^{-2}, SO_3^{-2}, $S_2O_3^{-2}$, SO_4^{-2}, Cr^{+3}, CrO_4^{-2}, $Cr_2O_7^{-2}$, SeO_3^{-2}, SeO_4^{-2}, MoO_4^{-2}, WO_4^{-2}, TeO_3^{-2}, TeO_4^{-2}, UO_2^{+2}, UO_4^{-2}, F^-, Cl^-, ClO_3^-, ClO_4^-, MnO_4^-, Br^-, BrO_3^-, I^-, IO_3^-, ReO_4^-, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Ni^{+2}, Ru^{+3}, Rh^{+3}, Pd^{+2}, Ir^{+4}, Pt^{+4}, $[Fe(CN)_6]^{-3}$, $[Fe(CN)_6]^{-4}$, CN^-, NCS^-, oxalate, malonate, formate, adipate, succinate, phthalate, tartrate, lactate, gluconate, glycol, diethylene glycol, citrate, *i*-inositol, *d*-sorbitol, mannitol, sucrose, dextrose, aniline, and pyridine.

The reagents used in the investigation were:

1. Ammonium acetate — a 10 % solution:
2. Manganous nitrate — a 1 % solution;
3. Butyraldehyde — freshly distilled (a comparison was later made with commercial grade butyraldehyde which showed very little difference in results).

The procedure adopted by the authors for the interference study and as the recommended procedure for the spot test is as follows:

To a drop of the test solution placed in a white spot plate depression one drop of the ammonium acetate solution is added, followed by one drop of butyraldehyde, and the mixture is stirred for a few seconds by means of a glass rod. A drop of the manganese(II) nitrate is then added to the mixture and it is again stirred.

The time required for the surface of the liquid to turn brown is noted and compared with the time required for a solution known not to contain cobalt(II) to turn brown. This difference in time interval is very noticeable, especially when much cobalt(II) is present.

The determination of the limit of identification and limiting concentration was carried out as discussed by FEIGL[7].

DISCUSSION

No attempt was made to conduct a detailed study of the mechanism of this reaction, but the authors believe that the following takes place:

Manganese(II) is slowly oxidized by butyraldehyde, and cobalt(II) is very quickly oxidized to cobalt(III) by butyraldehyde. The cobalt(III) ion, being much less stable than manganese(II), oxidizes the manganese(II) very rapidly, forming the hydrated manganese(IV) oxide and cobalt(II).

Interference studies indicated that the catalytic test for cobalt is specific although certain ions may prevent or retard the test. For example, NO_2^-, CNS^-, I^-, $S_2O_3^{-2}$, $P_2O_7^{-4}$, PO_3^{-3}, and HPO_3^{-2} may completely prevent the detection of cobalt in the case of the test described. Several ions, when present in large concentrations, tend to reduce the sensitivity by retarding the reaction somewhat:

these ions are $AuCl_4^-$, Be^{+2}, Hg^{+2}, Ce^{+3}, Zr^{+4}, Th^{+4}, Sb^{+3}, Sb^{+5}, S^{-2}, MoO_4^{-2}, citrates, oxalates, and malonates. Colored ions which complicate interpretation of the test are Fe^{+2}, Fe^{+3}, Ru^{+3}, $[Fe(CN)_6]^{-3}$, $[Fe(CN)_6]^{-4}$, MnO_4^-, and Cr^{+3}.

The study of the sensitivity of the test showed the limit of identification to be 1 γ of cobaltous ion at a limiting concentration of 1 : 250,000.

SUMMARY

A spot test for cobalt based on the catalytic effect of cobalt on the oxidation of the manganous ion was developed. The test involves the use of ammonium acetate, butyraldehyde, and manganese(II) ion as reagents.

Studies of interferences and sensitivity were made.

RÉSUMÉ

Une stilliréaction est proposée pour le cobalt. Elle est basée sur l'effet catalytique du cobalt sur l'oxydation des ions manganeux. On utilise comme réactifs: l'acétate d'ammonium, le butyraldéhyde et le manganèse(II).

La spécificité et la sensibilité de cette réaction ont été étudiées.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Tüpfelreaktion für Kobalt, welche sich auf die katalytische Wirkung des Kobalts auf die Oxydation der Mn(II)-Ionen gründet, wird beschrieben. Bei dieser Probe werden Ammoniumacetat, Butyraldehyd und Mn(II)-Ionen als Reagentien angewendet. Störende Einflüsse sowie die Empfindlichkeit der Reaktion werden untersucht.

REFERENCES

[1] F. Feigl, *Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions*, pp. 122-147, New York, Academic Press, 1949.
[2] P. W. West, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 176.
[3] F. Feigl, *Spot Tests*, New York, Elsevier Publishing Co., 1946.
[4] K. Filimanowitsch, *C. A.*, 25 (1931) 5640.
[5] B. Blaser and P. Halpern, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 215 (1933) 33.
[6] P. W. West, *J. Chem. Education*, 18 (1941) 528.
[7] F. Feigl, *Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions*, pp. 8-10, New York, Academic Press, 1949.

Received January 15th, 1952

EXTRACTION OF BISMUTH IODIDE COMPLEXES AS A SPOT TEST FOR BISMUTH

by

PHILIP W. WEST, PASCHOAL SENISE, AND JACK K. CARLTON

Coates Chemical Laboratories, Louisiana State University, Baton Rouge, La. (U.S.A.)

The intense yellow-orange color produced by the reaction of bismuth with excess iodide has been the basis of both qualitative and quantitative determinations of bismuth. Several investigators have noted that the colored compound is extracted by organic solvents with the formation of a reddish-orange color in the organic phase and have proposed colorimetric procedures based on this extraction [1, 2, 3, 4]. However, these procedures are limited by the presence of significant interferences and the instability of the colored compound.

The present authors have thoroughly investigated the extraction of the bismuth iodide complex by a number of organic solvents and have found in every case an instability which would preclude the use of the technique in spectrophotometric determinations. Because success was attained in eliminating the interferences known to exist, it was decided to investigate the possibility of using the extraction procedure for the specific detection of bismuth.

REAGENTS

Bromine water.
Hydrochloric acid, C. P., concentrated.
Hypophosphorous acid, USP, 30-32 %.
Methyl *iso*butyl ketone, distilled.
Oxalic acid, C. P., saturated solution.
Potassium iodide, C. P., 0.1 *M* solution.
Sodium acetate, C. P., saturated solution.
Sulfuric acid, C. P., 1:3 solution.

EXPERIMENTAL

As a result of an experimental survey of the extraction of metal complexes by organic solvents, it was found that methyl *iso*propyl ketone and methyl *iso*butyl ketone were very efficient as solvents in these extractions. The bismuth iodide complex, when extracted with either of these two ketones, gave a very intense reddish-orange color in the organic phase. Since the methyl *iso*propyl ketone available in the laboratory required further purification it was found more convenient to use freshly distilled methyl *iso*butyl ketone.

In order to determine the sensitivity of the test a standard solution of bismuth was prepared by dissolving pure metallic bismuth in concentrated nitric acid and diluting to volume. Other standards were prepared from the original by dilution. A solution containing 1 γ of bismuth per drop and 8 ml of concentrated nitric acid per litre was used in the sensitivity determinations, as well as in the interference studies to be described later. One drop of solution containing 1 γ of bismuth was treated with 2 drops of hypophosphorous acid and 2 drops of potassium iodide. To this 5 drops of methyl *iso*butyl ketone were added and the two layers were thoroughly mixed in an extraction pipet[5]. This device was found to be the most convenient medium in which to perform the test. A faint pink coloration appeared in the organic phase which was characteristic of bismuth. As the concentration of bismuth was increased the color changed from pink to reddish-orange. Decreasing the concentration of bismuth below 1 γ, positive detection of bismuth was not assured. To show that the sensitivity was not limited by an unfavorable distribution coefficient, a solution containing 2 drops of 0.01 M bismuth was treated similarly, extracted once with 10 drops of methyl *iso*butyl ketone and the aqueous phase analyzed for bismuth, after evaporation, by the catalytic lead-stannite test [6]. There was no evidence of the presence of bismuth.

An interference study was conducted according to the procedure suggested by WEST[7]. The test ion was present in a concentration of 5 γ and the interfering ion in a concentration of 500 γ. A list of the ions included in the interference study appears in Table I. It was found that copper, gold, thallium, antimony, selenate, selenite, tellurite, iron, palladium and platinum gave false tests. Mercury(II) prevented the normal response of bismuth.

Many of the common complexing agents were tried in an effort to prevent the interference effects of some of the ions listed above. Oxalic acid proved highly effective in eliminating the interferences of iron, copper and antimony. Although oxalic acid decreased the intensity of the color of the bismuth iodide compound in the organic layer, 1 γ of bismuth was still detectable.

The interference of mercury(II), selenate, selenite and tellurite was overcome by taking advantage of the reduction of these ions to the corresponding metals by hypophosphorous acid which is used in the normal procedure to prevent the oxidation of iodide to iodine. By centrifugation the metals were separated from the solution. The complete reduction of selenate or selenite was better obtained by using iodide together with hypophosphorous acid. It is to be noted, however, that addition of iodide prior to centrifugation is to be avoided in case mercury is present, since it was observed that bismuth is also reduced to the metal in such a medium as a result of an induced reaction. Silver and gold, if present,

TABLE I

SCOPE OF INTERFERENCE STUDIES

Na^+	Be^{+2}	BO_2^-	CO_3^{-2}	NH_4^+	S^{-2}	F^-	Fe^{+2}	CN^-
Li^+	Mg^{+2}	$B_4O_7^{-2}$	SiO_3^{-2}	NO_2^-	$S_2O_3^{-2}$	Cl^-	Fe^{+3}	$[Fe(CN)_6]^{-4}$
K^+	Ca^{+2}	Al^{+3}	Ti^{+4}	NO_3^-	SO_3^{-2}	ClO_3^-	Co^{+2}	$[Fe(CN)_6]^{-3}$
Cu^{+2}	Zn^{+2}	Sc^{+3}	GeO_3^{-2}	$H_2PO_2^-$	SO_4^{-2}	ClO_4^-	Co^{+3}	CNS^-
Rb^+	Sr^{+2}	Ga^{+3}	Sn^{+2}	HPO_3^{-2}	Cr^{+3}	Mn^{+2}	Ni^{+2}	Acetate
Ag^+	Ba^{+2}	In^{+3}	Sn^{+4}	$P_4O_{12}^{-4}$	$Cr_2O_7^{-2}$	MnO_4^-	Ru^{+3}	Oxalate
Cs^+	Cd^{+2}	Y^{+3}	Pb^{+2}	$P_6O_{18}^{-6}$	CrO_4^{-2}	Br^-	Rh^{+3}	Malonate
Au^{+3}	Hg^+	La^{+3}	Zr^{+4}	PO_3^-	SeO_3^{-2}	BrO_3^-	Pd^{+2}	Adipate
	Hg^{+2}	Ce^{+3}	Th^{+4}	HPO_4^{-2}	SeO_4^{-2}	I^-	Os^{+8}	Succinate
		Tl^+		$P_2O_7^{-4}$	MoO_4^{-2}	IO_3^-	Ir^{+4}	Phthalate
				V^{+3}	TeO_3^{-2}	ReO_4^-	Pt^{+4}	Tartrate
				VO_3^-	TeO_4^{-2}			Citrate
				$HAsO_3^{-2}$	WO_4^{-2}			Lactate
				$HAsO_4^{-2}$	UO_2^{+2}			Gluconate
				Sb^{+3}	UO_4^{-2}			Glycol
				Sb^{+5}				Diethylene glycol
								Inositol
								Sorbitol
								Mannitol
								Sucrose
								Dextrose
								Aniline
								Pyridine

may also be reduced to the metallic state by hypophosphorous acid and separated as such. Although the reduction of palladium and platinum ions is attainable in an analogous manner, it induces the reduction of bismuth to the metal.

With the purpose of rendering the test still more specific, a preliminary extraction of the solution treated with concentrated hydrochloric acid was performed prior to the addition of iodide and employing as solvent the same ketone. By this treatment thallium(I) and gold(III) were eliminated from the aqueous phase, as well as iron(III) and antimony(V), if present. The experiments were carried out by first adding 2 drops of bromine water to the solution in order to oxidize thallium from the monovalent to the trivalent state. Then 2 drops of concentrated hydrochloric acid were added and the mixture was extracted twice with 10 drops of methyl *iso*butyl ketone. By this procedure any excess bromine was extracted along with the chlorides of the interfering metallic ions. To the separated aqueous layer 2 drops of a saturated solution of sodium acetate were added in order to decrease the acidity of the medium and bismuth was tested by the normal procedure.

RECOMMENDED TEST PROCEDURE

To 1 drop of slightly acidic test solution add 1 drop of hypophosphorous acid, 4 drops of oxalic acid solution and 5 drops of potassium ioxide. Extract with 5 drops of methyl *iso*butyl ketone. If copper and antimony are known to be absent the use of oxalic acid can be omitted. When bismuth is present a pink to reddish-orange color appears in the organic layer. Limit of identification: 1γ.

If the presence of mercury, selenium or tellurium is suspected: to 1 drop of the test solution, gently warmed in a micro-centrifuge tube, add 2 drops of hypophosphorous acid and centrifuge. Use the supernatant liquid and proceed as above. The quantitative separation of selenium is best performed by also adding 2 or 3 drops of potassium iodide prior to the centrifugation.

In the presence of thallium or gold proceed as follows: to 1 drop of the test solution add 2 drops of bromine water and 2 drops of hydrochloric acid. Extract twice with 10 drops of methyl *iso*butyl ketone and, after separation of phases, add 2 drops of saturated sodium acetate solution to the aqueous layer. Continue with the test as outlined above.

REMARKS

The use of extraction methods in qualitative analysis offers the advantages of concentrating a desired ion from relatively dilute solution and in many cases affords a higher degree of selectivity. It would make little difference whether bismuth, near the limit of identification, were present in a volume of 1 drop or 1 ml, owing both to a very favorable distribution coefficient and to the advantage of concentration by extraction. Consequently, it is unnecessary to assign a definite value for the limiting concentration.

The simplicity and rapidity of the test, as performed in the extraction pipet, is significant and is comparable to the accepted spot test techniques. The time required to complete the test, even in the event preliminary treatments are necessary for the removal of interfering ions, does not exceed a few minutes.

Performing the test according to the procedures suggested the only ions which interfere are platinum and palladium. Thiosulfate and sulfide were found to prevent the detection of bismuth, however, both ions can easily be destroyed before undertaking the test.

The pH of the test solution is not critical provided sufficient acid is present to prevent the hydrolysis of bismuth. However, it is advisable to avoid a high acidity in the solution to prevent the partial extraction of any copper iodide that might be present.

The pink hue of the ketone layer is characteristic of bismuth since iodine, as well as the various metal iodide complexes, gives a yellow extract.

In view of the efficiency of the extraction it was thought that the evolved procedure might well be adapted to the determination of bismuth by spectrophotometric means. However, an experimental investigation of the character of the color system revealed an instability which was incompatible with quantitative determinations. Several attempts were made with the purpose in mind of stabilizing the color. The stability of the system was apparently affected by exposure to light and by the presence of water in the organic phase. A more permanent color was obtained when an effort was made to control these factors. Nevertheless, results were not acceptable for accurate determinations of bismuth.

From experiments conducted in this laboratory there is some evidence that the extracted compound is probably $HBiI_4$. When precipitated bismuth iodide is extracted from a slightly acidic solution containing no excess of iodide ions a yellow extract phase results. Acidification of the extract brings about a transformation of color from yellow to the characteristic reddish-orange. The absorption spectra of these two extracts show a distinct difference whereas the absorption spectrum of the latter is quite similar to that of the organic phase obtained by extracting a solution of bismuth ions in the presence of excess iodide ions.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to express their appreciation for financial assistance provided them by the Office of Naval Research.

SUMMARY

The extraction of bismuth iodide in the presence of excess iodide ions by methyl *iso*butyl ketone has been studied as a spot test for bismuth. Interferences have been prevented through the use of hypophosphorous acid and oxalic acid, or by preliminary treatments. The test, as performed in the extraction pipet, is sensitive to 1 γ of bismuth, with platinum and palladium constituting the only interferences.

RÉSUMÉ

Une stilliréaction est proposée pour le bismuth. Elle est basée sur l'extraction, au moyen de méthyl-*iso*butylcétone, de l'iodure de bismuth, en présence d'un excès d'ions iodhydriques.

On peut rendre la réaction plus sélective par addition d'acide hypophosphoreux et d'acide oxalique ou par des traitements préliminaires.

L'essai permet de déceler 1 γ de bismuth. Seuls le platine et le palladium gênent.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Extraktion von Wismuthjodid in Gegenwart überschüssiger Jodid-Ionen mit Hilfe von Methyl-*iso*butyl-keton wurde als Grundlage einer Tüpfelreaktion für Wismuth untersucht. Störende Einflüsse wurden durch Anwendung von unterphosphoriger Säure und Oxalsäure oder durch Vorbehandlungen ausgeschaltet. Die Probe gestattet, bei Ausführung in der Extraktionspipette, bis zu 1 γ Wismuth nachzuweisen, wobei nur Platin und Palladium stören.

REFERENCES

[1] N. J. Giacomino, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 7 (1945) 456.

[2] L. A. Haddock, *Analyst*, 59 (1934) 163.

[3] A. Okac, *Chem. Listy.*, 32 (1938) 27.

[4] A. D. Powell, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.*, 6 (1933) 464.

[5] J. K. Carlton, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 1072.

[6] F. Feigl, *Qualitative Analysis by Spot Tests*, p. 60, Elsevier Publishing Co., Inc., New York-Amsterdam, 1946.

[7] P. W. West, *J. Chem. Education*, 18 (1941) 528.

Received January 15th, 1952

THE DETERMINATION OF MICROGRAM AMOUNTS OF CHLORIDE IN NITRATE SOLUTIONS

by

G. S. SPICER AND J. D. H. STRICKLAND

Chemical Inspectorate, Ministry of Supply, Royal Arsenal, London (England)

I. INTRODUCTION

This paper describes work carried out to develop a method for the determination of a few μg of chloride, initially present in comparatively large volumes of solution containing other electrolytes. Experience with turbidimetric methods for the determination of traces of chloride, employing the photo-electric measurement of the optical density of a silver chloride suspension, has convinced us that reproducibility is poor, even when the conditions of formation of the suspension are carefully controlled. A satisfactory colorimetric method has not been described and it was decided, therefore, to attempt to develop a procedure employing a potentiometric finish after a suitable concentration of the chloride.

The determination of chloride by measurement of its ionic activity, using a reversible chloride electrode, has much to recommend it from theoretical considerations. The possible accuracy is high and, ideally, this accuracy is independent of the chloride concentration. The measurement must, however, always be made in an indifferent electrolyte of constant ionic strength so that the activity of the chloride ion can be correlated to its concentration. A separation procedure is therefore generally required. This represents no serious disadvantage in comparison with turbidimetric methods, however, as in nearly every case a chloride concentration is required if these methods are to have any wide applicability or worthwhile accuracy.

When a determination involves the dissolution of a metal in nitric acid the chloride can be separated by distillation but such a procedure requires individual attention during the distillation and a considerable volume of nitric acid has to be distilled to obtain a satisfactory recovery. It was considered that in nitrate solutions a direct concentration of the chloride by precipitation as silver chloride on to a suitable collector would be simpler and enable the volume and electrolyte concentration of the solution used for the final measurement to be kept constant and small, irrespective of the volume and concentration of the initial sample solution.

II. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Several considerations of theoretical and practical importance are involved and these will be discussed along with the confirmatory experimental work. The method, as finally developed will then be described.

A. THE MEASUREMENT OF CHLORIDE CONCENTRATION BY MEANS OF THE POTENTIAL ATTAINED BY A SILVER-SILVER CHLORIDE ELECTRODE

1. *Design of concentration cell*

The design of a suitable cell assembly should be such that:

(a) The liquid junction potential is reproducible or, better still, eliminated.

(b) The electrode is reversible and rapidly attains equilibrium.

(c) The activity coefficient of the chloride ion is constant over the range of concentration employed.

These requirements are satisfied by having the same base electrolyte throughout the electrode system and by having a sufficiently high concentration of this base electrolyte to mask any variation in ionic strength due to the presence of chloride. A solution of 1 M ammonium nitrate is a convenient electrolyte for this purpose but a liquid junction potential due to acidity differences either side of the junction can still be appreciable and a final adjustment of the pH values of all solutions to be within 1-2 units of each other is necessary.

Additionally, the temperature must be controlled, by immersing the whole cell in a thermostated bath, and the potential difference between the electrodes in the system should be small so as to minimise the effect of battery drift in the potentiometer and electrical leakage currents across the exterior of the cell.

The reference half cell, chosen with the above requirements in mind, was a silver chloride electrode in a 1M ammonium nitrate solution containing the maximum concentration of chloride likely to be encountered in a determination.

The complete cell thus becomes:

$$\mathrm{Ag : AgCl} \left| \begin{array}{c} \text{Known } [\mathrm{Cl^-}] \\ \text{in } 1M\ \mathrm{NH_4NO_3} \end{array} \right\| 1M\,\mathrm{NH_4NO_3} \left\| \begin{array}{c} \text{Unknown } [\mathrm{Cl^-}] \\ \text{in } 1M\ \mathrm{NH_4NO_3} \end{array} \right| \mathrm{AgCl : Ag}$$

The cell assembly is shown in Fig. 1. The ammonium nitrate bridge solution is contained in a 150 ml tall beaker B, closed by a rubber bung through which pass two electrode sheaths with ground glass sleeves. These sheaths were obtained from the "dip type" reference electrodes made by the Cambridge Instrument Company. The unknown and reference solutions are placed in S and R.

The exteriors of the cell and the upper portions of the sheaths are coated with black wax to exclude light and provide good insulation between the compartments of the cell. The whole assembly is immersed in a water bath thermostatically controlled at 20° C.

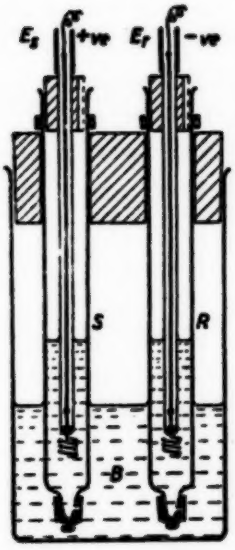


Fig. 1. Cell assembly

The E.M.F. of the cell, which is of high resistance, is measured by a valve type potentiometer and the use of this type of potentiometer also ensures that no current is allowed to flow through the cell whilst obtaining a balance point. Errors introduced by electrolysis at such low concentrations would be serious.

2. *Preparation of electrodes*

The greatest difficulty was encountered in the preparation of a suitable silver chloride electrode. The method of Scott[1] was originally used in which a silver wire is electroplated from a silver nitrate solution and then 'chloridised' electrolytically in a chloride solution by passing a current of about 1 milliamp for about 16 hours. The electrodes obtained gave potentials differing from one another by amounts up to 20 millivolts and only a few were suitable for use, as the majority also possessed the following defect, which became serious at low chloride concentrations. It was found that there was a discrepancy between readings obtained when the solution around the electrode had just been agitated and when the solution had been allowed to stand for some time without disturbance. The effect was more pronounced the lower the chloride concentration, the electrode being up to 30 millivolts more positive in the chloride free electrolyte alone during agitation. A reference to this phenomenon has been made by Brown and Hill[2]. A small effect in the reverse direction of the order of a millivolt or two, first reported by Carmody[3] and confirmed by Cann and La Rue[4], was also noted. It is thought that this effect is due to the electrode moving into portions of the liquid not saturated with silver chloride. Stirring the solution with the electrode before measurement removes this second source of error.

The silver oxide method of preparing a silver deposit due to Lewis[5] gave an electrode with excellent reproducibility but it required a long time to come to equilibrium. We finally prepared silver spirals according to a modification of this method used by Randall and Young[6] but, in order to obtain a more speedy response, we reduced the thickness of the silver oxide coating and the time of chloridisation. Satisfactory electrodes are prepared as follows: 5 cm lengths of 0.9 mm diameter silver wire were brazed on to copper wire, the last 4 cm of the silver wire formed into a helix and a paste of silver oxide and water applied with a camel hair brush to form a thin even coating. The helices were dried, heated at 450° C for 30 minutes and cemented into glass tubes. Finally a thin coating of chloride was formed by making the electrodes the anodes in an acidified 5 per cent. potassium chloride solution and passing a current of 1 milliamp through each for 1 hour. The electrodes were stored in the dark in a 100 μg per ml chloride solution.

3. *Calibration curve*

Applying the NERNST equation to the cell reaction gives the E.M.F. as:

$$E = \frac{2.3\,RT}{F} \log \frac{\text{Known [Cl}^-]}{\text{Unknown [Cl}^-]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

The dissolution of silver chloride from the electrode becomes of importance at lower chloride concentrations and this factor necessitates the preparation of a calibration curve with solutions of known chloride content.

The effect of the introduction of silver chloride into a solution of initial chloride concentration x will be to produce silver and chloride ions until the total chloride concentration has increased to y, with the silver concentration becoming y-x. This process is governed by the solubility product of silver chloride, K_s which is equal to $f^{\pm 2}.\ y.\ (y\text{-}x)$ where $f^{\pm}$ is the mean activity coefficient of silver and chloride ions in 1M ammonium nitrate solution. The initial chloride concentration is thus related to that of the final solution by the expression

$$x = y - \frac{K_s}{y \cdot f^{\pm 2}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

The value of the constant $\frac{K_s}{f^{\pm 2}}$ was evaluated as follows:

An electrolyte was prepared 1M with respect to ammonium nitrate, 0.02N with respect to nitric acid and containing 0.01 per cent. of urea (such a solution would be obtained for the final measurement in the method described later). Potassium chloride was added to a portion of this electrolyte to give a solution containing 100 μg of chloride per ml and silver nitrate to a second portion to obtain a solution containing silver equivalent to 100 μg of chloride per ml ($2.82 \cdot 10^{-3}N$ silver nitrate).

The reference half cell R was filled with the standard chloride solution and, with standard chloride and silver solutions successively in the sample compartment S, the potentials V_1 and V_2, respectively, were obtained. V_1 should theoretically be equal to zero, but, in practice, a small "asymmetric potential" of up to 1-2 millivolts is found between the two electrodes. In the calibration curve, Fig. 2., a reference potential of zero is taken as the potential of electrode S surrounded by a solution containing 100 μg per ml of chloride, *i.e.* V_2-V_1. Any chloride introduced into the standard solutions from the ammonium nitrate has a negligible effect on the potential V_2 and therefore, $\frac{V_2 - V_1}{2}$ is the value

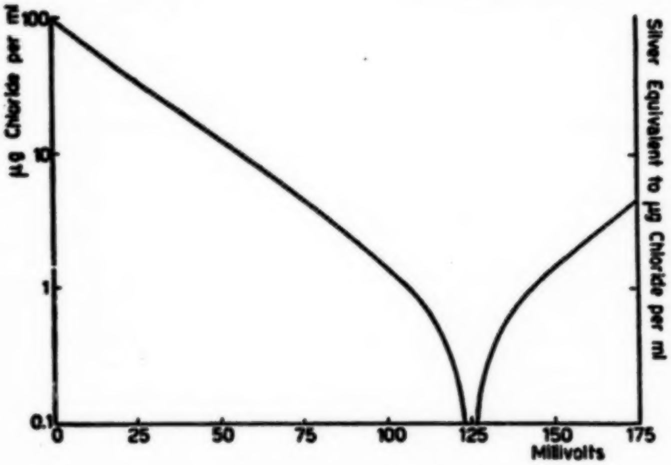


Fig. 2. Calibration curve

which would be read on the calibration curve were S filled with a solution of 1M ammonium nitrate in which the concentration of chloride and silver were equal. This potential would be read if it were possible to place the electrode S in a solution of ammonium nitrate completely free from chloride impurities. The value of the constant $\frac{K_s}{f^{\pm 2}}$ was then calculated from equation(1)

$$\frac{V_2\text{-}V_1}{2} = 0.0583 \log 2.83\cdot 10^{-3} \Big/ \frac{K_s^{\frac{1}{2}}}{f\pm} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

In 1M ammonium nitrate at 20° C $\frac{K_s}{f^{\pm 2}}$ had the value of 0.51 (µg chloride per ml[3]). A "chloride free" 1M ammonium nitrate electrolyte was then prepared as described in C. and standard potassium chloride and silver nitrate solutions diluted with this ammonium nitrate solution to give solutions containing between 0 and 100 µg per ml of chloride and solutions containing silver equivalent to between 0 and 5 µg of chloride. The potential of each of these solutions was measured against the 100 µg per ml chloride solution in compartment R and the difference (V-V_1) plotted against the log of the concentration of added chloride (see Fig. 2).

In view of the introduction of small boundary potentials, due to variations in the acidity of individual sample solutions, etc. and the possibility of impurities being carried through the procedure it was desirable to have a check on the apparent chloride content obtained from the potential reading. A standard addition of silver, equivalent to the chloride indicated by the initial reading, was therefore made to the solution and its potential re-measured. The original chloride value could then be corrected, if necessary, from a knowledge of the standard silver addition and the small residual amount of excess chloride or silver ions as indicated by the second potential measurement.

B. *The concentration procedure*

Silver iodide was chosen as the collector for the precipitated silver chloride in view of its chemical similarity and the ease with which the iodide could be removed subsequently.

1. *Precipitation of silver chloride on to silver iodide*

The precipitation was made originally by the addition of 2 ml of 15 per cent. solution of silver nitrate to 100 ml of the solution. An improvement in the speed of coagulation of the silver iodide precipitate was obtained by increasing the volume of silver nitrate solution to 10 ml but there would appear to be little point in increasing the amount further, owing to the increasing solubility of the silver iodide precipitate at high silver concentrations.

The addition of iodide must be made to the cold or lukewarm solution from which nitrous acid has been removed by boiling and treatment with urea. Heating after the addition of silver nitrate is necessary to obtain a speedy coagulation of the precipitate. Reversal of the order of the addition of the two reagents produced low recoveries.

No difference in recoveries from solutions of pH ranging from 0·5 to 2 was detected. The presence of much free nitric acid appears to reduce the amount of chloride recovered and where strong acid is used in dissolving the sample much of the remaining free acid should first be neutralised with ammonia.

The successful recovery of chloride from a given electrolyte would appear to be dependent mainly on the coagulation and collection by centrifugation of the precipitate. Low recoveries were obtained with viscous solutions or solutions containing silicic acid, etc., when the precipitate had not coagulated properly. In the presence of silica prolonged heating may be necessary to obtain a suitable precipitate.

2. *Removal of silver from the silver chloride — silver iodide precipitate*

A high quality zinc powder of about 98 per cent. purity and particle size less than 50 microns was used in these experiments. It is important that the zinc be of sufficient fineness to present a large surface area for the reduction. About 10 mg is actually used up in the reduction but sufficient metal must be added so that the remainder provides a surface for retention of the reduced silver.

18*M* ammonia solution was used to enable the silver iodide to be dissolved readily. The solution was warmed to assist the reduction, centrifuged, and the remaining ammonia then removed by evaporation.

3. *Removal of iodide*

It was found that this could best be done by using nitrite as an oxidant as the excess of oxidant could be removed, without introducing a reducing agent,

References p. 505.

by warming the solution of nitrite with urea. The iodine liberated was then extracted with benzene.

The final solution, on which potential measurement was made, had the composition of that used in the calibration of the cell. These conditions were obtained by using the correct quantities of reagents throughout the separation procedure outlined above.

C. *Blank determination and control of contamination*

1. *Contamination*

The determination of traces of chloride is very susceptible to contamination of the solutions by hydrochloric acid vapour, particularly when the solutions are strongly ammoniacal, and the use of a laboratory in which no hydrochloric acid has been or is being used is strongly recommended.

2. *Blank due to reagents*

The other main contributions to the blank are due to the use of the following reagents.

(a) Nitric acid (to dissolve samples, etc.)
(b) Ammonium hydroxide
(c) Silver nitrate
(d) Urea
(e) Distilled water

(a) Analytical reagent quality nitric acid generally contains about 1 p.p.m. of chloride. In determinations where this acid is used for dissolution of a sample it is desirable firstly to reduce the chloride content by adding a little hydrogen peroxide and boiling down the concentrated acid to about three quarters of its original volume.

(b) The ammonium hydroxide used must be purified by passing ammonia gas from a heated ammonia solution into chloride-free water, cooled by ice, until the solution in the receiver has a S.G. 15°/15° C of 0.882.

(c) Silver nitrate may contain sufficient chloride to contribute a blank of up to 10 μg to the determination. Purification is best made as follows: Dissolve 30 g silver nitrate in 100 ml water and dissolve 15 g sodium hydroxide in a separate 100 ml water. Pour the silver nitrate solution into the warm alkali and stir. Decant the supernatant liquid and wash the precipitate twice with chloride-free water. Dissolve the silver oxide by warming it with 14 ml purified 16*M* nitric acid and dilute the solution to 200 ml with chloride-free water.

(d) The chloride content of urea may vary according to its source. If appreciable it may be reduced by preparing the 20 per cent. solution required and passing

this solution through a column of anion exchange resin in the hydroxide form.
(e) The chloride content of distilled water is uncertain. The most satisfactory method of purification is to pass distilled water through a column of anion exchange resin. The water will then contain less than 0.02 μg of chloride per ml.

3. *Preparation of chloride free ammonium nitrate*

The $1M$ ammonium nitrate electrolyte used for the preparation of standard solutions for use in the calibration of the cell is obtained by dilution from an $8M$ stock solution prepared as follows:

Dissolve 1280 g reagent quality ammonium nitrate in 900 ml distilled water, add 20 ml $16M$ nitric acid and 1 ml 20 per cent. urea and dilute to 2 litres.

To estimate the chloride content, dilute 25 ml of this concentrate to 200 ml with chloride-free water and use a portion of this $1M$ solution to prepare a standard chloride solution (1 ml = 100 μg of chloride per ml). Fill the reference and sample compartments of the cell with this standard solution and obtain the asymmetric potential (V_1 millivolts). Empty the sample compartment S and rinse it and the electrode with the ammonium nitrate solution. Fill S with this $1M$ ammonium nitrate solution alone and measure the potential V_3 when this value has become constant. Calculate the chloride concentration y, in this solution from the equation below; *cf.* equation 1.

$$y = \text{antilog}\left\{2 - \frac{V_3 - V_1}{58}\right\} \mu\text{g per ml}$$

and correct for the solubility of the silver chloride from the electrode so as to obtain the chloride concentration, x μg per ml, originally present in the ammonium nitrate, using the expression below, *cf.* equation 2.

$$x = y - \frac{0.51}{y} \quad \mu\text{g per ml}$$

To prepare ammonium nitrate solutions which are effectively free from all chloride an amount of silver equivalent to x μg per ml should now be introduced. Add, therefore $4.5\,x$ ml of $0.1N$ silver nitrate solution to the original $8M$ ammonium nitrate solution.

III. THE METHOD

If the solution contains much nitrite the majority should first be removed by boiling.

1. To the nitrate solution containing the chloride in about 50-100 ml add 1 ml 20 per cent. urea and warm until the reaction ceases. Cool, add 1 ml 1.5 per cent.

potassium iodide solution and introduce 10 ml 15 per cent. silver nitrate solution dropwise whilst stirring. Raise the temperature of the solution to boiling point, remove from the source of heat and allow to stand for about 30 minutes. Cool, add 0.2 ml of 1 per cent. Lissapol N solution (to ensure the wetting of all iodide particles).

2. Centrifuge and discard the supernatant liquid. Wash the beaker and centrifuge tube twice with 5 ml portions of distilled water containing a few drops of silver nitrate, centrifuge and again discard the washings. Rinse the beaker with 5 ml chloride free 18*M* ammonium hydroxide and then 5 ml of water, transferring both rinsings to the centrifuge tube containing the silver iodide.

3. Add about 50 mg of zinc dust. Agitate the liquid and warm until all traces of white particles have disappeared. Stand the tube in a boiling water bath for 10 minutes. Add 0.05 ml 1 per cent. Lissapol N solution, centrifuge and decant the liquid into a 50 ml beaker. Rinse the tube with 5 ml water, stir, centrifuge, and add the washings to the beaker.

4. Carefully evaporate the solution just to dryness and dissolve the residue in 2.5 ml 2*M* nitric acid. Transfer to a 10 ml stoppered graduated cylinder and rinse the beaker with 1 ml of water. Add 0.2 ml 3.5 per cent. sodium nitrite solution to the cylinder and extract the liberated iodine with three successive 5 ml portions of benzene, removing the benzene layer by a capillary tube to which suction is applied.

Add 0.2 ml 20 per cent. urea solution and warm the cylinder in a boiling water bath for 5 minutes. Cool, add 18*M* ammonium hydroxide dropwise until neutral to methyl red and acidify carefully with 2*M* nitric acid adding no more than 0.05 ml in excess. Adjust the volume to 5.0 ml and cool to 20° C.

Measure the potential with the sample compartment S of the cell filled with the standard 100 μg chloride per ml solution. Take the reading after agitating the solution with the electrode and allowing the electrode to stand at rest until a constant voltage (V_1 millivolts) is obtained.

Empty the compartment and fill with the sample solution (before measurement of solutions containing less than 50 μg the electrode should be placed in the base electrolyte alone to remove any absorbed chloride ions). Stir the sample solution with the electrode and take the potentiometer reading when the voltage becomes constant (V_4). Read off from the calibration graph the chloride concentration C_1 corresponding to the corrected potential (V_4-V_1).

Transfer 4.0 ml of the sample solution to a stoppered cylinder add 4 C_1 ml $2.82 \cdot 10^{-3}$ *N* silver nitrate solution with a 1.00 ml micro graduated pipette, read the volume of solution (x) and return it to the cell. Measure the potential (V_5) as before and obtain the chloride concentrations C_2 corresponding to this potential (V_5-V_1). If an excess of silver has been added, C_2 will be negative and will be read off the right hand branch of the calibration curve, see Fig. 2. The total chloride in the original solution is given by the expression:

$$5\,C_1 + \frac{5\,x}{4}\,C_2$$

where C_2 may be positive or negative.

It is important in the measurement of chloride concentrations less than 1 μg per ml that the temperature is exactly 20° C.

IV. EXPERIMENTAL DATA ON FINAL METHOD

A. *Relation between chloride concentration and E.M.F. of cell*

Combining equations (1) and (2) one obtains for the given conditions at 20° C.

$V—V_1 = 0.1166—0.0583 \log_{10} (0.5\,x + (0.25x^2 + K)^{\frac{1}{2}})$ for the left hand branch of the curve in Fig. 2. and

$V—V_1 = 0.1166—0.1166 \log_{10} K^{\frac{1}{2}} + 0.0583 \log_{10} (0.5\,x_1 + (0.25x_1^2 + K)^{\frac{1}{2}})$ for the right hand branch corresponding to excess silver, where $V—V_1$ is in volts,

$$K = \frac{K_s}{f^{\pm 2}} = 0.51$$

and x is the added chloride in µg per ml, x_1 the 'chloride equivalence' of the added silver. The plots of these equations are shown in Fig. 2. Experimental points obtained for calibration purposes were in all cases within 1 millivolt of these calculated curves.

B. *Application of technique to various solutions*

1. *Variation of blank*

Typical figures obtained on two series of twelve determinations each are as follows:

Mean	Standard deviation
9·7 µg	0·7 µg
21·5 ,,	1·15 ,,

3·5 µg of chloride (approximately the limit of detection of the method, see Discussion) were added to solutions with 'blanks' between 10 and 20 µg with recoveries shown in Table I.

TABLE I

Mean of 4 blank determinations µg	Mean of 4 blank + 3·5 µg determinations	Mean recovery µg
8·9	11·3	2·4
12·2	15·0	2·8
20·1	23·2	3·1
20·4	22·7	2·3

2. *Examples of recoveries of chloride added to various nitrate solutions*

TABLE II

Material in 100 ml solution pH 1-2	Concentration Molarity	Chloride added μg	Chloride recovered μg	Wt. of metal in 100 ml solution g	Recovery as p.p.m. of metal
Ammonium nitrate	1·0	10	9	8 of salt	1·1 of salt
		25	27	8 ,, ,,	3·4 ,, ,,
		50	48	8 ,, ,,	6·0 ,, ,,
		100	97, 95	8 ,, ,,	12·1, 11·9
	1·5	100	94	12 ,, ,,	7·8 of salt
	5·0	100	91	40 ,, ,,	2·3 ,, ,,
	8·0	100	96	64 ,, ,,	1·5 ,, ,,
Calcium nitrate	0·5	100	94	2	47
	2·5	100	100, 99	10	10·0, 9·9
Magnesium nitrate		25	24		20
	0·5	100	91	1·2	76
	1·25	100	91	3	30
	2·5	100	93, 95	6	16, 16
Zinc nitrate	0·5	100	97	3.25	30
	1·0	100	95, 93	6.5	15, 14
Aluminium nitrate	0·25	100	98	0·7	140
	0·5	100	92	1·35	68
	2·0	100	98	5·4	18
Thorium nitrate	0·43	50	46	10	4·6
		100	102, 107, 94		10·2, 10·7, 9·4
Uranyl nitrate	0·42	100	98, 95, 95 93, 99, 91	10	9·8, 9·5, 9·5 9·3, 9·9, 9·1

V. DISCUSSION

The method is of general applicability to solutions of nitrates containing μg quantities of chloride. If such solutions are obtained as the result of the dissolution of a metal in nitric acid a loss of chloride may occur due to volatilisation as nitrosyl chloride etc. and this should be checked with each new substance being analysed. The only ions giving interference are those oxidising iodide or chloride or giving insoluble iodides. Bromides should be absent as bromine is only partially removed with the iodine during the nitrite oxidation — benzene extractionstage. The acidity of solutions is not very important but should be within the range 0.01—1*N*.

The limit of detection of this method depends, as with all others, on the *reproducibility* of the blank determination. The standard deviations of blanks at levels of about 10 and 20 μg are 0.7 and 1.1 μg respectively. As there is no essential difference between the reproducibility of a blank and a blank plus a few μg of chloride it can be assumed that the standard deviation of a determination (total quantity found less the quantity found in a parallel blank determination) will be $\sqrt{2}$ times the standard deviations, *i.e.* 1 and 1.55 μg respectively. If, to allow of any likely skewness of distribution, we take ± 3 instead of ± 1.96 times the standard deviation to give a 95 per cent. probability (Camp-Meidel inequality) then the limit of detection with a 10 μg blank becomes 3 μg and with a 20 μg blank becomes 4.5 μg. Nineteen times out of twenty these quantities of chloride should be detectably greater than parallel blank determinations. It is very difficult to keep the blank from the quantities of reagents necessary for the dissolution etc. of 5—10 g metal samples to below 10 μg. Where this is possible the limit of detection will probably be reduced still further. The ultimate limit, set by the solubility of silver chloride, is about 1 μg. As the concentration of the chloride being measured decreases the contribution from the solubility of electrode silver chloride becomes progressively more significant and temperature control progressively more important.

Table I shows the results of adding 3.5 μg of chloride, about the limit of detection, to blanks between 10 and 20 μg. Although the amount detected was always positive the mean recovery is significantly less than 3.5 μg indicating a small negative error of about 0.5-1 μg at these levels. Similarly, recoveries of added chloride at the 100 μg level have a negative error of about 3-5 μg. The cause of these slight losses has not been investigated thoroughly as their magnitude is of little consequence in the determinations for which this method is likely to be applied.

The method has some disadvantage when compared with a direct turbidimetric method in that a longer procedure is involved, with a greater chance of contamination. However, the number of instances in which a direct turbidimetric method can be used is very limited and it must generally be preceeded by some method of concentration. The present procedure, furthermore, has a very much greater precision (about ± 5 per cent. with amounts of chloride exceeding 20 μg than any turbidimetric method we have attempted to use and has the great advantage of being applicable directly to a wide variety of solutions of comparatively large volume and containing a large initial weight of sample.

ACKNOWLEDGEMENT

Acknowledgement is made to the Chief Scientist, British Ministry of Supply, for permission to publish this paper.

SUMMARY

This paper describes a method for the concentration and determination of μg

quantities of chloride present in comparatively large volumes of solutions containing metallic nitrates.

The chloride is coprecipitated with silver iodide, the silver and iodide removed chemically and the chloride estimated potentiometrically using a concentration cell assembly which eliminates liquid junction potentials and variations of activity coefficients.

The method will detect down to about 0·3 p.p.m. of chloride on a 10 g sample, the precision being of the order of ± 5 per cent. with larger amounts of chloride.

RÉSUMÉ

Les auteurs décrivent une méthode de concentration et de dosage de traces de chlorure dans des solutions de nitrates métalliques.

Le chlorure est coprécipité avec l'iodure d'argent, l'argent et l'anion iodhydrique sont éliminés et l'anion chlorhydrique est dosé potentiométriquement, au moyen d'un dispositif permettant d'éviter les potentiels du liquide de jonction et les variations des coefficients d'activité.

Cette méthode permet de déceler jusqu'à 0.3 p.p.m. de chlorure sur 10 g de substance, la précision est de l'ordre de ± 5 %, pour les plus fortes teneurs en chlorure.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser beschreiben eine Methode zur Anreicherung und Bestimmung von Chlorid-Spuren in verhältnismässig grossen Volumina von Lösungen, welche Metallnitrate enthalten.

Das Chlorid wird mit Hilfe von Silberjodid aus der Lösung ausgeschieden, Silber und Jodidion chemisch entfernt und das Chlorid potentiometrisch bestimmt; mit Hilfe der hierfür gewählten Anordnung werden Kontaktflüssigkeits-Potentiale und Variationen der Aktivitätskoeffizienten vermieden.

Mit Hilfe dieser Methode kann bis zu 0.3 p.p.m. Chlorid in 10 g Substanz nachgewiesen werden. Die Genauigkeit beträgt für grössere Chloridmengen ± 5 %.

REFERENCES

[1] B. A. SCOTT, *J. Soc. Chem. Ind.*, 67 (1948) 1.
[2] W. L. BROWN AND A. V. HILL, *Proc. Physiol. Soc., J. Physiol.*, 54 (1921).
[3] W. R. CARMODY, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 188-92.
[4] J. Y. CANN AND E. LARUE, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 3456.
[5] G. N. LEWIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 28 (1906) 158.
[6] M. RANDALL AND L. E. YOUNG, *J. Am. Chem. Soc.*, 50 (1928) 989.

Received November 23rd, 1951

GASPARINI'S METHOD FOR THE DETERMINATION OF SULPHUR IN ORGANIC SUBSTANCES BY ELECTRO-OXIDATION

by

GJORGJE STEFANOVIĆ AND MILUTIN STEFANOVIĆ

Chemical Institute of the Serbian Academy of Sciences and Chemical Institute of the Faculty of Sciences, Belgrade (Yugoslavia)

In organic substances, sulphur is most often determined by the classical CARIUS method[1] which gives good results in almost all cases. This method is complicated and often connected with troubles of various kinds — the sealing up and the opening of the tube, then frequent explosions, etc. Serial determination of sulphur by this method requires much time and a considerable amount of material. There exist other methods for the serial determination of sulphur, with various modifications, but all of them are based on the oxidation of sulphur-containing compounds by means of elementary oxygen.

For our serial investigations of the sulphur compounds which were either isolated, synthesized or investigated in plant and animal organs, we were looking for a suitable method for as quick as possible, easy and precise a determination of sulphur. We were not able to employ the elementary oxygen method since we had to oxidize certain parts of organs of plant or animal origin.

GASPARINI[2] offered in his works (1905-1907) a method for the destruction of organic substances by electro-oxidation in nitric acid. He employed this method first in toxicological analyses, and later in the study *"Ossidazioni elettrolitiche applicate all'analisi quantitativa"*[3] he summed up his experiences and gave comprehensive analytical data, both for the determination of certain elements in toxicological analyses and the determination of sulphur and phosphorus in defined organic substances, solid and liquid, caoutchouc, ebonite, leather, seeds, soil, naphtha, etc.

Except for the determination of sulphur in vulcanized rubber[4], we have not found in the literature that any other author had checked or applied the GASPARINI method for the destruction of organic matters and the determination of sulphur in them, which is, probably, the reason that this method is not mentioned in big handbooks or any of the text-books of organic chemistry.

The principle of the GASPARINI method for the destruction of organic matters and the determination of sulphur therein is that pure organic substances, parts of certain organs, or the very organs of biological origin are placed in vessels containing platinum electrodes and then nitric acid is poured in and a current of low voltage is allowed to pass through. After the destruction sulphur is determined in the usual way.

Since the method of GASPARINI for the destruction of organic substances and the determination of sulphur therein seemed to us to be much simpler than any other method, particularly for matters of biological origin, we have checked its precision and applicability in various instances.

The results which we have obtained when checking this method are given in the table below. The results are given first for the known substances (I), then for substances of biological origin (II) in which sulphur was also determined by the CARIUS method, and finally (III) for the substance for which CARIUS himself said he had difficulty with, owing to the explosion of tubes, and recommended melting for the determination of sulphur in organic substances of this type.

Substance	Formula	Calc'd for S	Found for S according to GASPARINI		Found for S according to CARIUS	Difference	
			I	II			
I							
Thiosemicarbazide	CH_5N_3S	35.17	35.52	35.42		+0.35	+0.25
Sulphanilic acid	$C_6H_7O_3NS$	18.52	18.48	18.58		—0.04	—0.06
Cystine	$C_6H_{12}N_2O_4S_2$	26.69	26.62	26.68		—0.01	—0.07
Sulphourea	CH_4N_2S	42.12	42.23	42.31		+0.11	+0.19
Tetrabromsulphophthalein	$C_{19}H_{10}O_5Br_4S$	4.78	4.99			+0.21	
Sulphosalicylic acid	$C_7H_6O_6S + 2\ H_2O$	12.62	12.63	12.41		+0.01	—0.21
1-Naphthylamino-4-sulphonic acid	$C_{10}H_9O_3NS$	14.37	14.27			—0.10	
Thiosemicarbazone of 4-pyridyl-methanal	$C_7H_8N_4S$	17.79	17.69			—0.10	
Substance of biological origin	$C_8H_9ON_3S$	19.63	19.80		20.03		
Substance of biological origin	$C_{18}H_{18}O_5N_2S$	9.51	9.43	9.47		—0.08	—0.04
Substance of biological origin	$C_{14}H_{17}O_4NS$	10.84	10.73			—0.11	
Cystein hydrochloride	$C_3H_7NS.HCl + H_2O$	18.24	18.01	18.27		—0.23	+0.03
II							
Substance of biological origin			1.27	1.22	1.19		
Hair, human			4.46		4.43		
Onions seed ext. I			0.82	0.76	0.82		
,, ,, non-ext. I			0.58	0.58	0.50		
,, ,, ext. II			0.71				
,, ,, non-ext. II			0.50				
Garlic			0.26		0.24		
III							
Sodium naphthalene-sulphonate	$C_{10}H_7O_3NaS$	13.93	13.98	14.05		+0.05	+0.12

As can be seen from the table, this method can replace in all cases the **Carius** method, as regards the determination of sulphur both in defined organic compounds, and in the animal and plant parts or organs containing sulphur. This method, which is very simple and precise, can be recommended, and we thought it advisable to present it here again, especially in view of the fact that since its publication almost half a century has passed and yet it is not receiving the attention it deserves.

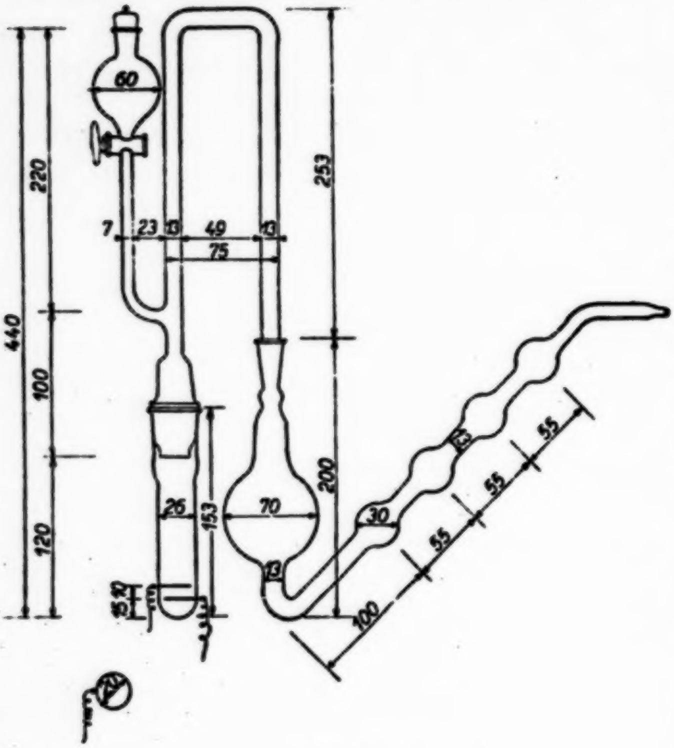


Fig. 1

We are now studying the possibility of the microdetermination of sulphur, phosphorus and arsenic in organic compounds which will be dealt with in our subsequent publications. *Method of work.* Weigh directly in an electrolyzer (Fig. 1) about 0.2 g of substance, for biological matters 0.5-1 g, place 15 ml of distilled water in the condenser and slowly drop from the tap-funnel 15 ml of concentrated nitric acid (p.a.) of sp. gr. 1.42. Electrodes are connected in circuit and a current of 6 A is allowed to run for 6 hours, the voltage ranging between 2.5 and 4 V. For biological matters add subsequently additional 5 to 7 ml of nitric acid and let a current of 2 to 3 A pass for the first $\frac{1}{2}$ to 1 hour.

After the oxidation is completed, which takes at most 6 hours, let the apparatus cool down completely and then wash well all parts of the apparatus, with approximately 100 ml of hot distilled water, into the beaker. Evaporate the liquid to quite a small volume adding concentrated hydrochloric acid until the nitric acid is completely driven out, dilute to about 150 ml and further proceed in the usual way determining the resulting sulphuric acid as barium sulphate.

SUMMARY

The **Gasparini** method for the destruction of organic substances by electro-oxidation in nitric acid has been checked and it has been established that it could

replace in all instances the classical method of CARIUS for the determination of sulphur in organic substances, but that it is simpler and more convenient for the serial determination of sulphur in various organic matters and substances.

RÉSUMÉ

Nous avons vérifié la méthode de GASPARINI de décomposition des substances et matières organiques par oxydation électrolytique, en milieu nitrique. Cette méthode peut remplacer avantageusement le procédé classique de CARIUS. Elle est plus simple et elle convient mieux pour le dosage du soufre en série.

ZUSAMMENFASSUNG

GASPARINI's Methode zur Zerstörung der organischen Substanzen mittels Elektrooxydation in Salpetersäure wurde nachgeprüft, und festgestellt, dass dieselbe vollkommen die klassische CARIUS-sche Methode zur Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen ersetzen kann, jedoch dass sie einfacher und geeigneter ist für Schwefel-Serienbestimmung in diversen organischen Materien und Substanzen.

REFERENCES

[1] L. CARIUS, *Ann.*, 116 (1860) 1.
[2] O. GASPARINI, *Gaz. Chim. Ital.*, 351 (1905) 501; *Chem. Ztg*, 31 (1907) 641.
[3] O. GASPARINI, *Gaz. Chim. Ital.*, 372 (1907) 426.
[4] W. HINRICHSEN, *Chem. Zent.* II (1917) 339.

Received February 6th, 1952

DETERMINATION OF DIAMOND

by

R. S. YOUNG, H. R. SIMPSON, AND D. A. BENFIELD

Diamond Research Laboratory, Johannesburg (South Africa)

INTRODUCTION

Industrial diamonds, in the form of very small stones or fine powder, are widely used in many branches of engineering, and their analytical determination is occasionally required in grinding wheels, drill crowns, masonry saws, drills, hones, polishing pastes, etc., and in the reclamation of diamond powder from certain industrial processes of grinding, sawing, cutting, and polishing. The high cost of diamonds, as well as the presence in most materials of relatively large quantities of other forms of carbon, preclude the use of conventional processes for determining carbon such as combustion to carbon dioxide and measurement of the latter gravimetrically or volumetrically.

Diamonds in industry are usually held in a matrix of metal, ceramic, cemented carbide, plastic, or rubber, and diamond polishing powders may be incorporated in a variety of pastes with or without other abrasives. In an industrial waste saved for the reclamation of its diamond powder one may encounter oil and grease, graphite and amorphous carbon, all types of ferrous and non-ferrous metals and alloys, cemented carbides with their accompanying bonding metals, all classes of ceramic, refractory, and synthetic abrasive compositions, and many varieties of plastics and other organic materials used as matrices or carriers for diamond powder.

As a general rule, the determination of the diamond content of any material must be accompanied by a report on the size of the diamond particles. Consequently the crushing and pulverizing operations to reduce the size of the diamond-containing material should be kept to a minimum consistent with securing a representative portion for analysis, and sampling techniques must be conducted with this object in mind.

Several papers have appeared from this laboratory on the cleaning of diamond powder[1], and on the reclamation of diamond from scrap tungsten carbide[2], grinding wheel sludge[3], and metal wastes[5]. These have dealt, however, chiefly with commercial procedures for reclamation of diamond powder where a quantitative recovery is usually of lesser importance than economy, speed, and convenience of salvage operations. A brief paper has also been published on the determination of the diamond content of grinding wheels[4], but it is felt that a general description of procedures applicable to all types of diamond products would be useful as a reference to analytical chemists in many industries.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

Industrial diamonds may vary in size from the large stones weighing several carats, used for abrasive wheel dressers, wire drawing dies, and lathe tools, to very fine powder of 0-1 microns used in certain polishing operations. In general, the usual range encountered in the analysis of diamond-containing material will lie between 10 and 325 mesh. The matrices in which diamond particles are held for industrial uses are extremely varied, and include a wide range of metals and alloys, plastic compositions, ceramic materials, cemented carbides, rubber, and a variety of organic reagents employed as carriers for polishing powders. It will be convenient to discuss analytical procedures under the major types of matrices and carriers. Where the type of bonding material used with the diamond cannot be readily identified, the general procedure for industrial scrap of unknown composition may be followed. It should be borne in mind that, in addition to the bonding substances, occasionally other abrasives such as boron carbide, silicon carbide, etc., may be present in objects or compounds containing diamond powder.

Carbides

Diamonds are sometimes set in a matrix of tungsten carbide or other cemented carbide compositions. Though extremely hard, carbides are brittle, especially if the content of bonding cobalt or nickel is low, and can usually be broken down to small pieces for analysis. Nearly all the carbide-bonded diamond materials consist of tungsten carbide, but samples containing titanium or other metallic carbides can be treated in the same manner.

Place 1 g sample in a platinum dish, add 20-30 ml HF and 6-10 ml HNO_3, and heat at about 90° C, adding more nitric acid until complete decomposition of the carbide has been effected. Decant the solution from the residue of diamond, and wash several times by decantation. If a yellow precipitate of tungstic oxide has been formed by evaporating the acid solution too far, dissolve this in ammonia and separate the diamonds from the ammoniacal liquid by decantation. A useful means of removing liquids in this way from fine powder is by means of suction attached to an immersion filter, or filterstick, having a fine porosity sintered glass base. If the diamond powder is extremely fine it will be necessary to centrifuge the solutions before decanting.

This acid decomposition of a cemented carbide is sometimes a little slow, but it is more reliable than fusion with sodium peroxide in an iron or nickel crucible, or potassium hydroxide in an iron crucible, where slight losses may occur through oxidation of fine diamond powder at temperatures much in excess of 450° C. Diamond particles of -10+14 mesh when heated alone in the air are virtually unaffected at 500° C even after three hours' exposure, but as the size of the diamond decreases or the temperature increases, oxidation occurs. For instance, -325 mesh diamond powder when heated at 500° C for 30 minutes showed losses of 0.4 % to 3 %, and -65+100 mesh powder when heated for 30 minutes at 600° C gave losses of 1.5 to 4 %, depending on the type of diamond. In the presence of many substances like tungsten, cobalt, and tungsten carbide, which exert a protective action on the oxidation of diamond, losses are much lower, but for quantitative analysis of diamond powders it is always safer to adopt a low temperature decomposition.

Tungsten carbide may also be brought into solution by fusion for 30 minutes with sodium bisulphate in a Pyrex "copper" flask, with negligible loss of diamond powder. This treatment is also strongly recommended to clean the surface of larger diamonds from adhering tungsten carbide and many other impurities.

If the diamond powder is bonded with silicon carbide, decompose the latter by fusing with KOH in an iron or nickel crucible, or sodium peroxide in an iron crucible. Dissolve in water in a beaker, clear the iron or nickel hydroxides by the addition of HCl. Decant the solution from the insoluble diamond residue, and wash several times by decantation.

If boron carbide is the matrix for diamond powder, it may be decomposed by fusion with sodium bisulphate in a Pyrex "copper" flask or with KOH in an iron or nickel crucible, and treated as described above.

Fusion of silicon carbide or boron carbide with sodium carbonate in a platinum crucible, which is a standard procedure when these carbides occur alone, is not recommended when diamond powder is present. The high temperature of the carbonate fusion will lead to losses of fine diamond powder. For instance, fusion of -100 + 325 mesh diamond powder for 20 minutes with sodium carbonate in a platinum crucible resulted in a loss of 14 %.

After removal of the solution resulting from the carbide decomposition, whether it be tungsten, silicon, or boron carbide, the insoluble residue of diamond and other carbonaceous material is transferred to a beaker. Boil thoroughly with a saturated solution of sodium dichromate in sulphuric acid to eliminate non-diamond carbonaceous residue. Decant the cleaning solution from the diamond powder and wash thoroughly several times by decantation. Filter through a fine porosity sintered glass filter and weigh.

If the diamond particles are too fine to be readily separated from solutions and washed by decantation, a centrifuge can be employed. For final washing, after treatment with the sodium dichromate: sulphuric acid cleaning solution, a good procedure is to transfer the diamond residue to a weighed centrifuge tube, centrifuge for a short period to settle all the particles, decant, add water and centrifuge again several times. Finally remove the water with alcohol, and the alcohol with ether, in the same manner by centrifuging, dry, and weigh.

Ceramics

Industrial diamonds are sometimes retained in a ceramic matrix, especially in grinding wheels where the bond is frequently referred to as "vitrified". Since the ceramic or refractory is usually a complex silicate, a good way to decompose the sample is by boiling with HCl, HNO_3, and H_2SO_4 in a Pyrex beaker, adding a few drops of HF from time to time. If this fails to dissolve the ceramic portion, evaporate to strong fumes of sulphuric acid, transfer to a platinum dish and heat with HF and HNO_3 until no further reaction occurs. This will usually take into solution the ceramic material and get rid of silica, leaving the diamonds and perhaps some carbon or graphite from the organic binder used to hold the ceramic and diamond particles together. Transfer the residue to a glass beaker and boil with cleaning solution as described under the method for carbide bonded substances.

If acid treatment fails to dissolve all the ceramic matrix, fuse the residue in a Pyrex "copper" flask with sodium bisulphate for 30 minutes. Take up in hot water, decant the liquid, and boil the residue of diamonds with cleaning solution as described above. On the rare occasions when acid treatment, followed by bisulphate fusion, fails to bring a ceramic matrix into solution, fuse the residue with KOH in a nickel crucible for an hour, dissolve in water, transfer to a beaker, add HCl, and decant the clear supernatant liquid from the diamond powder.

A ceramic matrix is usually somewhat brittle and can therefore be more readily pulverized into fine particles than a metal-bonded sample. Acid treatment, using HF, is to be preferred to fusions for decomposition of ceramic materials, owing to the possibility of slight losses occurring at temperatures much above 450° C for very fine diamond powder.

Metals

A large number of metals and alloys produced by casting or powder metallurgical techniques are used as matrices for diamonds. We have encountered the following, singly or in combination: Ag, Al, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V, W, Zn.

If it is necessary to determine the particle size of the diamonds, as well as their quantity, it is sometimes difficult to reduce the size of a metal-bonded sample, since the metal is usually tough and cannot be readily pulverized by impact, nor can drillings or chips be obtained from a diamond-impregnated object. In such a case several pieces of material, as small as possible, from different segments of a drill crown, grinding wheel, or saw blade must be taken in lieu of a much smaller quantity of a finely-pulverized sample.

Place a 1-5 g sample in a 400 ml beaker, add 30-40 ml HCl and 10-15 ml HNO_3, and heat cautiously on the hot plate until all the metal has dissolved. A further addition of aqua regia and longer boiling may be required for some alloys. Tungsten is slowly attacked by aqua regia, and for high tungsten materials it may be preferable to dilute, filter, wash the residue, transfer it to a platinum dish, and treat with HNO_3 and HF until solution of the metal has been effected. If silver is present, as in some brazing alloys, it will separate as the chloride in an aqua regia decomposition. Tungsten will eventually separate as the oxide after treatment with aqua regia. If silver or tungsten are present, after the initial acid treatment, separate the insoluble residue of diamonds, AgCl, and WO_3 by filtration and remove the latter two by dissolving in ammonium hydroxide. The diamond particles remain insoluble and may be collected and washed by decantation or centrifuging.

Since there may be a small quantity of silica present with the diamond residue, transfer it to a platinum dish and treat with HF to volatilize the silica. Transfer to a small glass beaker and boil for a few minutes with a saturated solution of sodium dichromate in sulphuric acid to get rid of all non-diamond carbonaceous material. Decant off the cleaning solution, wash the diamond residue with water several times by decantation, dry, and weigh. If the diamond residue is very fine, employ centrifugation as described under "carbides" for the final purification.

Pastes

Fine diamond powders for polishing purposes are often marketed in paste form. If the paste is water-soluble, dissolve a known weight in water, transfer to a weighed centrifuge tube, settle the diamond powder by centrifuging and carry on the procedure outlined under "carbides".

If, as usually happens, the paste is not soluble in water, try a variety of organic solvents: acetone, alcohol, benzene, carbon tetrachloride, chloroform, ether, trichlorethylene, etc. Separate the diamond powder by centrifuging as above.

If the paste is not soluble in organic solvents it can be decomposed by repeated treatment with nitric, hydrochloric, and sulphuric acids and evaporating to strong fumes of the latter. Prior to acid treatment, many pastes can be advantageously decomposed by gentle ignition in a muffle at 300-400° C in a platinum dish or quartz vessel, but great care must be taken not to exceed 400° C or losses of the micron size diamond powders will occur.

In all cases it will be necessary to fuse the diamond residue for 30 minutes in a Pyrex "copper" flask with sodium bisulphate to eliminate alumina, boron carbide, etc. which are sometimes present in diamond polishing powders. Next, the diamond powder should be fused for 30 minutes in an iron or nickel crucible

References p. 516.

with potassium hydroxide, or in an iron crucible with sodium peroxide, to eliminate silicon carbide which is another common constituent of some diamond polishing pastes.

Dissolve any non-diamond carbonaceous material in dichromate: sulphuric cleaning solution as described perviously, settle and wash by centrifuging, dry, and weigh.

Plastics

Plastic or "resinoid" matrices are used for many industrial diamond applications, especially for grinding wheels. These are often quite resistant to aqua regia, but repeated treatment with nitric acid and a small quantity of saturated solution of potassium chlorate, followed by aqua regia, and finally fuming with sulphuric acid, will eventually decompose the bond and release the diamonds. Gentle ignition at a temperature not exceeding 400° C, prior to acid treatment, as described for pastes may sometimes be used for plastic-bonded materials, but usually the compressed nature of the latter renders them rather resistant to low-temperature combustions.

Treat the residue with HF in a platinum dish and finally with cleaning solution as described under the procedure for carbide-bonded articles.

Unknown materials

Sometimes an analysis is desired on a waste product containing diamond particles from industrial operations. This material may contain metals, carbides, ceramics, plastics, besides wood, cotton waste, and everything apt to be found in floor sweepings and dust-collecting systems. The sampling of such a heterogeneous mixture of differing weight and size demands special care to ensure a representative portion for analysis.

If the sample is oily and greasy, treat at once with an organic solvent such as trichlorethylene. Take precautions to see that no fine diamond powder is discarded with the organic solvent.

Place the material in a large beaker and boil with HNO_3, HCl, and H_2SO_4 to bring all metals into solution. If resistant plastics or other organic substances are present, add more HNO_3 and HCl and take to strong fumes of sulphuric acid repeatedly. When all hydrochloric and nitric acids have been eliminated by fuming with sulphuric acid, transfer the residue, after washing by decantation, to a platinum dish and add 20-30 ml HF and 6-10 ml HNO_3, heat at about 90° C, adding more nitric acid until complete decomposition of tungsten carbide, glass and other ceramic material has been effected.

Take up in water, decant the solution from the insoluble residue of diamond, silicon carbide, and boron carbide, wash by decantation, or by centrifuging if the residue is very fine. Transfer the residue to a nickel crucible and fuse for

References p. 516.

30 minutes with ten times its weight of potassium hydroxide. Dissolve the solidified melt in water, transfer to a beaker, add a little HCl, decant the solution, or centrifuge, as described previously, and wash. Get rid of non-diamond carbonaceous material by boiling with sodium dichromate-sulphuric acid cleaning solution in the manner described above, wash thoroughly, dry, and weigh the residue of diamonds.

SUMMARY

Analytical procedures are outlined for the determination of the diamond content of grinding wheels, drill crowns, saws, drills, hones, polishing powders and pastes, and other tools and materials employing industrial diamonds. Since the materials used as a matrix for industrial diamonds or a carrier for diamond abrasive powders may include a wide variety of metals, ceramics, plastics, cemented carbides, and organic pastes, the isolation and determination of diamond is often a rather complicated analytical task.

RÉSUMÉ

Les auteurs donnent un aperçu des différents procédés de détermination de la teneur en diamant des meules, des couronnes de forage, des scies, des forets, des pierres à rasoir, des poudres et pâtes à polir et des autres matériaux utilisant les diamants industriels. Le matériel utilisé étant constitué par une grande variété de métaux, céramiques, plastiques, carbures et pâtes organiques, la séparation et le dosage du diamant sont souvent très difficiles.

ZUSAMMENFASSUNG

Analytische Verfahren zur Bestimmung des Diamant-Gehaltes von Schleifrädern, Bohrkronen, Sägen, Bohrern, Schleifsteinen, Polierpulvern und -posten und anderen Instrumenten und Materialien, welche industrielle Diamanten verwenden, wurden beschrieben. Weil die Materialien, welche als Matrix für industrielle Diamanten oder als Träger von Diamantschleifpulvern verwendet werden, eine grosse Menge verschiedener Metalle, Tonwaren, plastischer Stoffe, Carbide und organischer Pasten enthalten können, ist die Isolierung und Bestimmung von Diamant öfters eine sehr komplizierte analytische Aufgabe.

REFERENCES

[1] A. Leibowitz, *Ind. Diamond Rev.*, 9 (1949) 291.
[2] A. D. McDonald and D. A. Benfield, *Ind. Diamond Rev.*, 11 (1951) 155.
[3] R. G. Weavind and R. S. Young, *Metal Industry*, 79 (1951) 440.
[4] R. S. Young, A. Leibowitz, and J. J. Collins, *Ind. Diamond Rev.*, 10 (1950) 229.
[5] R. S. Young and A. D. McDonald, *Iron Age*, 167, No. 26 (1951) 76.

Received January 15th, 1952

THE DETERMINATION OF R_F VALUES OF METALLIC IONS USING DIETHYL ETHER AS SOLVENT

by

J. R. A. ANDERSON AND ALICE WHITLEY

N. S. W. University of Technology, Sydney (Australia)

INTRODUCTION

The quantitative determination of gold by means of partition chromatography using ether saturated with dilute hydrochloric acid has been described by BURSTALL, DAVIES, AND WELLS[1] and by ANDERSON AND LEDERER[2]. Recently BURSTALL AND WELLS[3] have used ether saturated with nitric acid for the separation of uranium. The ether extraction of various metallic chlorides in hydrochloric acid of different concentrations was studied by MYLIUS AND HUTTNER[4] and also by SWIFT[5].

In the work described below, the R_F values of twenty two metallic ions were determined employing as solvent B.P. ether saturated with normal hydrochloric, hydrobromic, sulphuric and nitric acids respectively. The results showed that only arsenic, antimony, and tin travelled to any significant extent in all the solvents used.

EXPERIMENTAL

Drops of solutions measuring 0.02 ml and containing 0.2 mg of the metallic salts are placed by means of a haemocytometer pipette at distances of 25 mm apart along a pencilled line 4 cm from the bottom of a strip of filter paper (Munktell's 20/150) measuring 24 cm square. The paper, which is marked off vertically in cm from the pencilled line, is formed into a cylinder and held in shape by loops of platinum wire placed at the top, bottom, and centre of the joined ends. It is now stood in a vessel containing the solvent mixture, made by saturating 100 ml of ether with the normal acid used, in a covered tank of clear glass 13 by 20 by 24 cm, which stands in a thermostatically controlled water bath at a temperature of 25° C (± 0.1° C). Care is taken that the paper cylinder does not touch the sides of the vessel in which it stands. A beaker containing the acid concentration saturated with ether is also placed in the container in order to maintain the vapour pressure of the solvent within the apparatus. The paper is

References p. 520.

left in position for one hour, the ascending technique of WILLIAMS AND KIRBY[6] being employed. Before removing the paper from the apparatus the height of the solvent front is noted by means of a light which is placed directly behind the glass tank. The paper is now removed from the apparatus, allowed to dry in air, and the spots developed either by exposure to hydrogen sulphide or by spraying with a suitable reagent by means of an atomiser.
The results obtained are shown in Table I.

TABLE I

Metallic Ion	Salt Used	R_F Values in *N* HCl	*N* HBr	*N* H_2SO_4	*N* HNO_3	Developing Agent
Au^{+3}	Chloride	0.06	0.13	0.04	0.77 (tails, reduced)	Hydrogen sulphide
As^{+3}	,,	0.24 (tails)	0.23 (tails)	0.23 (tails)	0.31 (tails)	,,
Sb^{+3}	,,	0.45 (tails)	0.43 (tails)	0.43 (tails)	0.63 (tails)	,,
Sn^{+2}	,,	0.52 (tails)	0.65 (tails)	0.63 (tails)	0.80 (tails)	,,
Cr^{+3}	,,	0	0	0	0	Alizarin S
Ti^{+3}	,,	0.02	0	0.02	0.02	Hydrogen peroxide
Cu^{+2}	Nitrate	0	0	0	0	Hydrogen sulphide
Ni^{+2}	,,	0	0	0	0	,,
Fe^{+3}	,,	0	0	0	0	,,
Tl^{+3}	,,	0	0	0	0	,,
Cd^{+2}	,,	0	0	0	0	,,
Co^{+2}	,,	0	0	0	0	,,
Hg^{+2}	,,	0	0	0	0.04	,,
Ag^{+}	,,	0	0	0	0	,,
Pb^{+2}	,,	0	0	0	0	,,
Bi^{+3}	,,	0.04	0	0.03	0.02	,,
Al^{+3}	,,	0.01	0.01	0.01	0.01	Alizarin S
Ca^{+2}	,,	0.02	0.02	0	0.01	,,
Ba^{+2}	,,	0.01	0.01	0.02	0.01	Rhodizonic Acid
Sr^{+2}	,,	0.01	0.03	0.01	0.01	,,
Mg^{+2}	,,	0	0	0.01	0.03	Azoresorcinol
Zn^{+2}	,,	0.05	0.01	0.02	0	Dithizone

In calculating these values, the distance travelled by the metallic ion was measured from the top of the spot before and after development.

CONCLUSION

The use of ether as a solvent in the determination of the R_F values of metallic ions by partition chromatography on filter paper permits of a speedier evaluation than with other solvents, one hour being sufficient for the formation of a satisfactory chromatogram. Tailing effects were given in some cases, notably arsenic, antimony, and tin, but these were minimised by the carrying out of short chromatograms, less difficulty also being experienced in maintaining a saturated atmosphere of solvent within the apparatus. The results obtained by the one hour run as described were of reasonably good reproducibility (± 0.02). It was found possible to separate qualitatively less than 0.1 mg each of arsenic, antimony and tin from mixtures of these metals. The use of a solution of dithizone in chloroform proved a more sensitive reagent than hydrogen sulphide for the development of these metals. The chromatograms obtained in these cases were best viewed by means of fluorescent light. Graphs showing the relationship between time and distance travelled by the solvent front are shown in Fig. 1, the curves

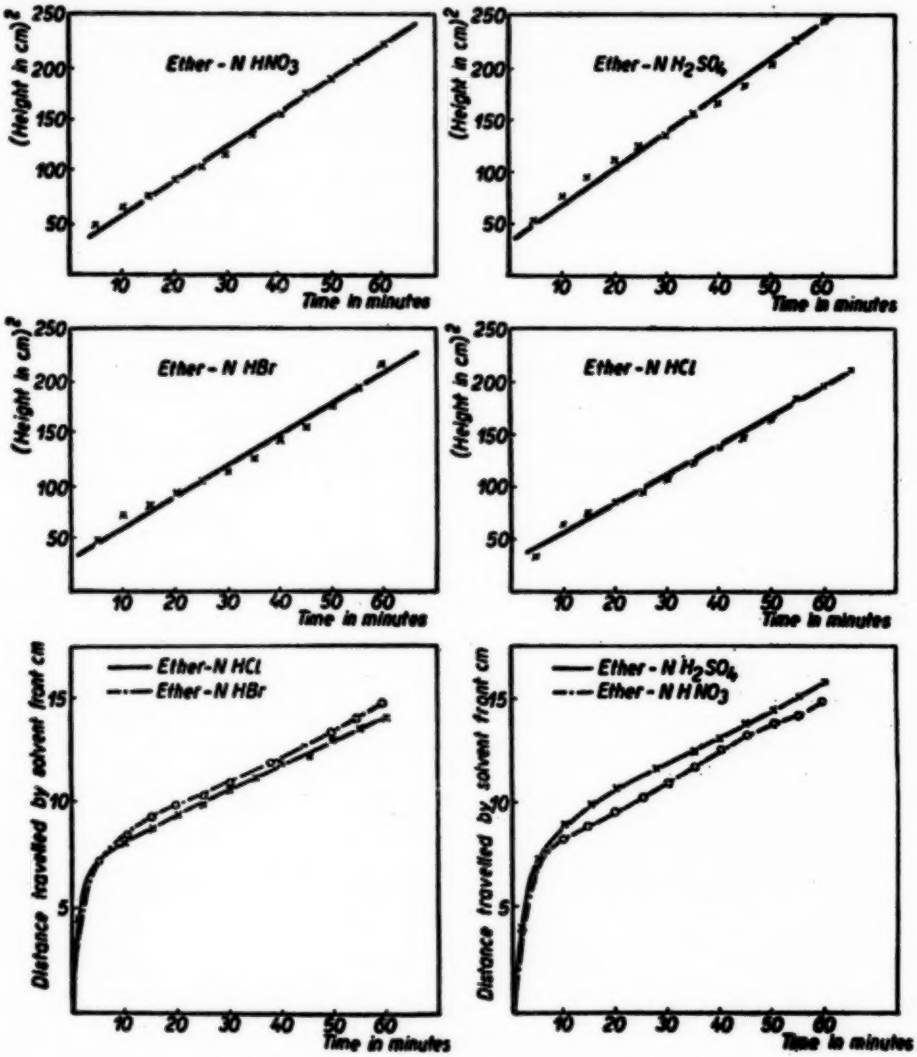


Fig. 1.

obtained being similar to those described by MULLER AND CLEGG[7]. The results suggest that, ether, when used as a solvent in conjunction with cellulose columns or by employing the descending technique of CONSDEN, GORDON AND MARTIN[8] on strips of paper pulp, might prove useful in the quantitative separation of arsenic, antimony and tin from one another and from their mixture with other metallic ions. Further work along these lines is contemplated.

SUMMARY

The R_F values of some metallic ions have been determined by partition chromatography on filter paper, employing as solvents, diethyl ether saturated with normal hydrochloric, hydrobromic, sulphuric and nitric acids respectively.

RÉSUMÉ

Les valeurs de R_F de quelques cations ont été déterminées par chromatographie sur papier filtre, en utilisant comme dissolvants: l'éther éthylique saturé par HCl N, HBr N, H_2SO_4 N ou HNO_3 N, respectivement.

ZUSAMMENFASSUNG

Die R_F-Werte von einigen Kationen wurden durch Papierchromatographie bestimmt, wobei die folgenden Lösungsmittel verwendet wurden: Äthyläther gesättigt mit N HCl, N HBr, N H_2SO_4 oder N HNO_3.

REFERENCES

[1] F. H. BURSTALL, G. R. DAVIES, AND R. A. WELLS, *Discussions of the Faraday Society*, 7 (1949) 179.
[2] J. R. A. ANDERSON AND M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 321.
[3] F. H. BURSTALL, AND R. A. WELLS, *Analyst*, 76 (1951) 396.
[4] E. MYLIUS AND C. HUTTNER, *Ber.*, 44 (1911) 1315.
[5] E. H. SWIFT, *J. Am. Chem. Soc.*, 46 (1924) 2378.
[6] R. J. WILLIAMS AND H. KIRBY, *Science*, 107 (1948) 481.
[7] R. H. MULLER AND D. L. CLEGG, *Anal. Chim.*, 23 (1951) 402.
[8] R. CONSDEN, A. H. GORDON, AND A. J. P. MARTIN, *Biochem J.*, 38 (1944) 224.

Received November 15th, 1951

ELECTRO-CHROMATOGRAPHY INSIDE FILTER PAPER

II. DIFFUSION AND ITS EFFECT ON ELECTROPHORETIC SEPARATIONS

by

MICHAEL LEDERER

*Queensland Institute of Medical Research, Brisbane, Queensland (Australia)**

There are several phenomena which have been termed "diffusion" inside filter paper. The spreading of a spot placed on dry paper and the separation of substances to form a capillary picture have both been ascribed to diffusion.

True diffusion between a solute and a pure solvent both supported on filter paper has been studied by BROOKS AND BADGER[1] to differentiate several nitrocellulose fractions. These authors placed one sheet of filter paper containing the solute and saturated with the solvent on top of a pad of 100 solvent-saturated filter papers, and, by permitting diffusion to go on for some time, obtained a three dimensional diffusion rate through the pad. The measurement of diffusion was carried out by separating the filter paper sheets and detecting the solute by spot tests.

In studies on spot size on paper chromatograms, various methods were employed to assess spot area[2], and several relations for the increase of spot area with concentration[3] and time of development[4] were found.

Although the rates of diffusion of many substances are well known in a homogeneous medium[5], no systematic study of diffusion of spots inside filter paper seems to have been recorded. It was decided to investigate this problem, as diffusion data can throw some light on the conditions under which paper chromatograms and electropherograms should be conducted, as well as providing a simple method to determine relative diffusion rates.

It was found that, for most ions and small molecules, the spots placed on moistened filter paper increased regularly with time, also that the rate of diffusion is proportional to the concentration of the substance present; thus confirming FICK's first law. It could also be shown that the rate of diffusion of large molecules, such as proteins, is strongly influenced by the electrolyte concentration in the solvent.

---

* Present address: Institut du Radium, PARIS V.

References p. 525.

EXPERIMENTAL

Pieces of No. 1 Whatman filter papers 7 cm × 12 cm were dipped into the solvent and the excess solvent removed by pressing between two dry filter papers. The solute was placed on the paper by draining 0.01 ml from a micro-pipette on the moist paper. The experiment was usually carried out in triplicate by running three spots on the same piece of paper. The filter paper was then placed between two glass plates of the same dimensions as the paper and left for the required time in a desiccator, whose atmosphere is saturated with the solvent.

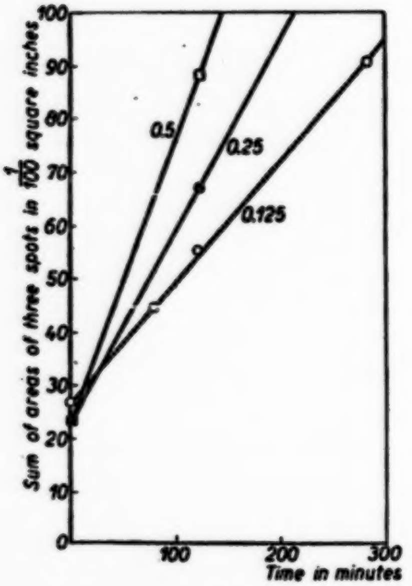


Fig. 1. Increase in spot area of picric acid solutions

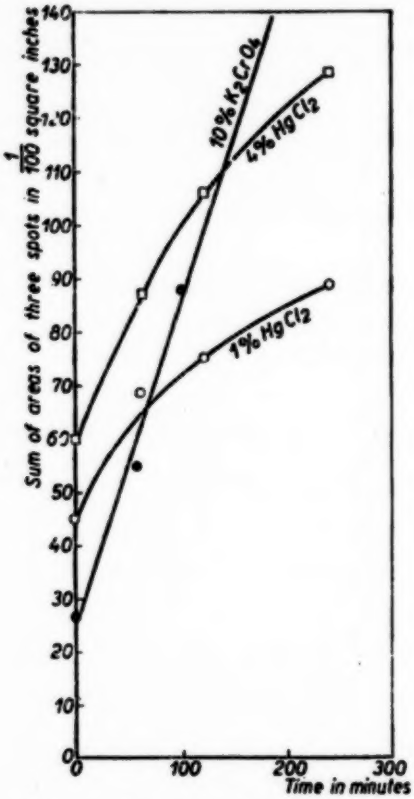


Fig. 2. Increase in spot area of some inorganic substances into water

The spot areas were measured by developing with reagents, tracing the contours of the spot with a pencil onto graph paper by means of carbon paper, and counting the number of squares on the graph paper included in the tracing. The technique was previously developed by Reid and Lederer[6] for spots on paper chromatograms and gives an accuracy of ± 5 per cent.

The results obtained are shown in Figs. 1-4. Picric acid was chosen for the experiments with varying concentrations, as its intense yellow colour makes detection at very low concentrations possible without the use of reagents. The colourless proteins were stained with an alcoholic solution of bromphenol blue saturated with $HgCl_2$ and the excess dye washed out with water. Mercuric ions were detected by holding the paper over H_2S. In all cases the areas of three spots were added together, as this had been found to give reproducible results[6].

APPLICATION TO ELECTROPHORETIC SEPARATIONS

If the substance electrophorised on filter paper has an appreciable diffusion rate, it is obvious that a separation taking little time will be more efficient than one taking longer time.

However, it can also be shown that a paper electropherogram of the usual

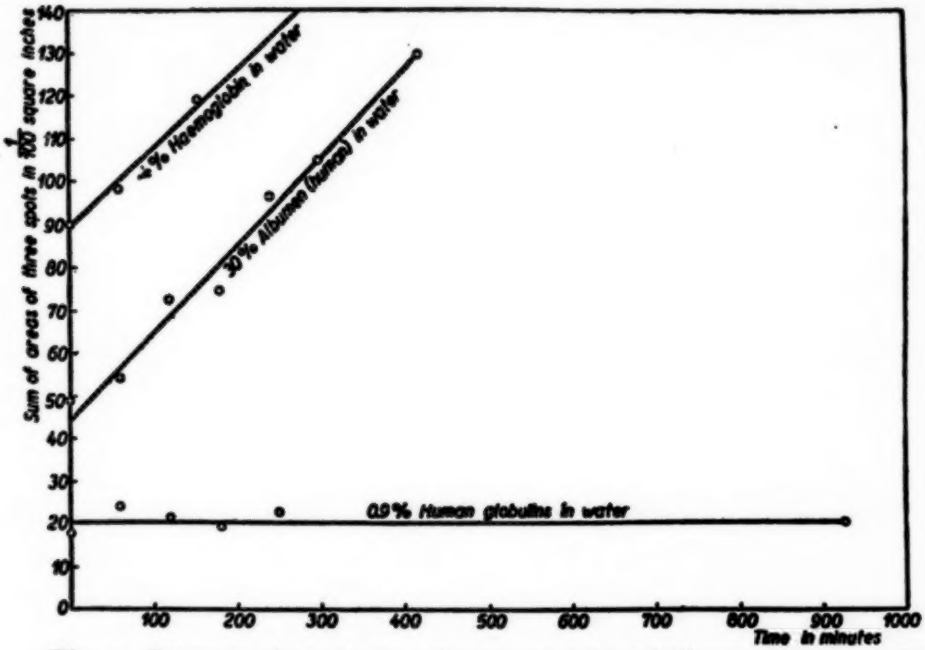


Fig. 3. Increase of spot area of some protein solutions; solvent: water

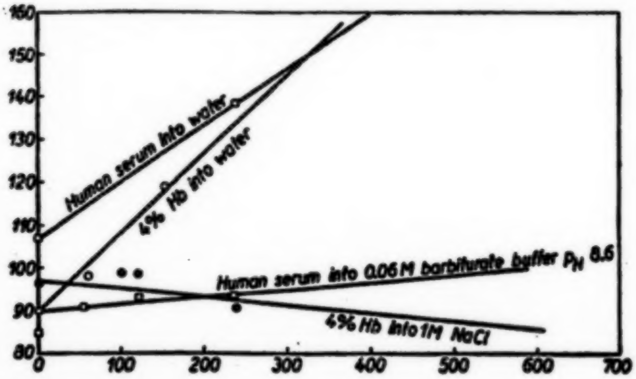


Fig. 4. Effect of electrolyte concentration on diffusion of proteins

dimensions (paper strip length *ca.* 20 cm of which there are *ca.* 6-7 cm on each side of the point of application available for the actual separation) is not suitable for separating ions with the same charge. For example, a 0.01 ml spot on moistened filter paper has a radius of 6-7 mm, depending on concentration. After one hour, this increases to a radius of 8 mm, and after four hours to approximately 11 mm, depending on the rate of diffusion, the values here taken being typical for a small molecule.

For two substances to separate completely, the centres of the spots after one hour must be 8 mm apart. If the faster substance travels 60 mm the other must travel 52 mm or the difference in mobility must be 13 %. For a separation taking 4 hours, the minimum difference in mobility must be 18 %.

One mixture, which it would be of interest to separate by paper electrophoresis, is a mixture of the alkali metals. The mobilities are as follows: Li 33.4, Na 43.4, K 64.4, Rb 67.5 and Cs 68. Thus, if this mixture is electrophorised for one hour at such a potential as to move caesium 68 mm, then a complete separation of Li from Na and of Na from the other metals is possible, but there would be no separation of K, Rb and Cs. After four hours, Li and Na would just overlap and be completely separated from the mixed band of K, Cs and Rb.

Other analytical groups of equal charge, such as Mg, Ca, Sr and Ba, have still lower mobility differences ($\frac{1}{2}$ Mg 45.9, $\frac{1}{2}$Sr 51.9 and $\frac{1}{2}$Ba 55.4), making complete separation on a usual paper electropherogram impracticable. It is therefore essential to change the charge by complex formation if an electrophoretic separation is desired, and this was successfully carried out in previous communications.

SEPARATION OF PROTEINS

It appeared, from the diffusion data for human serum in 0.06 *M* buffer (see Fig. 4), that, with negligible diffusion, the same separations should be possible, irrespective of the time required. A practical verification was attempted, and the contrary of the expected results obtained. Thus, a paper electropherogram of serum which was developed for only 4 hours gave much sharper bands and more complete separation than another one run in the same apparatus for 16 hours at a correspondingly lower potential. It appears that, even with very slow rates of diffusion, a fast separation is considerably better than a slower one.

APPLICATION TO THE MEASUREMENT OF DIFFUSION COEFFICIENTS

So far we have not attempted to measure diffusion coefficients by spot areas. The method, however, seems eminently suitable for determining relative diffusion coefficients by placing spots of the solutions to be compared on the same piece of filter paper, and thus obtaining strictly comparative results. The method is limited to substances which are not adsorbed on filter paper. An attempt to measure the change in molecular size of hematin on standing was unsuccessful, no diffusion occurred at all.

References p. 525.

Thanks are due to Mr. **Ian Cook** for technical assistance, and to Professor A. E. **Alexander** for suggestions and advice.

SUMMARY

Measurement of the increase of spot areas of solutions on moistened filter paper was carried out. The results were used to calculate the feasibility of separations by paper electrophoresis, and the method is suggested as a simple technique for measuring relative diffusion rates.

RÉSUMÉ

Des mesures de diffusion des taches ont été effectuées, en déposant des solutions sur un papier filtre humide. Les résultats obtenus ont servi à déterminer les possibilités de séparation par électrophorèse sur papier. La méthode proposée permet une mesure simple des coefficients de diffusion relatifs.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Zunahme der Oberfläche von Flecken von Lösungen auf befeuchtetem Filtrierpapier wurde gemessen. Die Ergebnisse wurden benützt, um die Möglichkeit von Trennungen durch Papier-Elektrophorese zu berechnen. Die Methode wird als einfache Arbeitstechnik zur Messung relativer Diffusionsgeschwindigkeiten vorgeschlagen.

REFERENCES

[1] M. C. Brooks and R. M. Badger, *J. Phys. & Colloid Chem.*, 52 (1948) 1390.
[2] R. B. Fisher, D. S. Parsons and G. A. Morrison, *Nature*, 161 (1948) 765.
[3] R. C. Brimley, *Nature*, 163 (1949) 215.
[4] M. Lederer, *Roy. Aust. Chem. Inst. J. & Proc.* (1950) p. 308.
[5] for a review see: A. E. Alexander and P. Johnson, *Colloid Science*, Clarendon Press, Oxford (1949).
[6] R. L. Reid and M. Lederer, *Biochem. J.*, in press.

Received October 18th, 1951

A NEW COLORIMETRIC REAGENT FOR ZINC

by

JOHN H. YOE AND RICHARD M. RUSH

Pratt Trace Analysis Laboratory, School of Chemistry, University of Virginia, Charlottesville, Virginia (U.S.A.)

During an investigation of a number of organic compounds for their reactivity towards inorganic ions, the compound *o*-[α-(2-hydroxy-5-sulfophenylazo)-benzilidenehydrazino] benzoic acid was noted to give a dark blue precipitate with zinc and also reactions with copper, cobalt, and nickel. The heavy precipitate and intense color formed with zinc and the small number of other reacting ions prompted the authors to undertake an investigation of this compound as a possible colorimetric reagent for zinc. For a reference to this type of compound see WIZINGER AND BIRO[1].

The most suitable solvent for the reagent is a slightly ammoniacal, aqueous solution and the most convenient concentration is 0.002 *M*. This reagent solution is stable for about a week. The wavelength of maximum absorption is 625 mμ and the optimum pH is between 8.5 and 9.5. The maximum intensity is formed immediately upon addition of the reagent and the absorbancy is constant for at least five hours. The optimum concentration range as defined by SANDELL[2] is 0.5 to 2.0 parts per million.

The following procedure is recommended for the colorimetric determination of zinc: To a 50 ml volumetric flask add 10.0 ml of a solution containing 25 to 100 micrograms of zinc, 10.0 ml of a CLARK AND LUBBS buffer in the pH range 8.5 to 9.5, and 3.0 ml of a 0.002 *M* reagent solution 0.02 *N* in ammonium hydroxide. Dilute to the mark, mix and read the absorbancy at 625 mμ in a spectrophotometer.

Several elements interfere with the determination of zinc and hence it is advisable to make as complete a separation as possible before making the determination. The most notable interference is caused by copper, iron, cobalt, and nickel.

The sensitivity of this reaction is about 1 part of zinc in 50,000,000 parts of solution, using a 1-cm cell in a Beckman Model DU Spectrophotometer, *i.e.*, 0.02 microgram of zinc per square centimeter. The average deviation of fifteen separate determinations, each containing 1 part per million of zinc, was 0.0027 absorbancy units. The reagent-to-metal ratio was found to be 1 to 1 by the mole ratio method of YOE AND JONES[3] and also by the slope ratio method of HARVEY AND MANNING[4].

An extensive study of this reagent for the colorimetric determination of zinc in a variety of materials is now being made. The possible use of the reagent for the colorimetric determination of copper is also under investigation.

SUMMARY

o-[α-(2-hydroxy-5-sulfophenylazo)-benzilidenehydrazino] benzoic acid gives a dark blue complex with zinc ions, the sensitivity of the reaction being about 1 part of zinc in 50,000,000 parts of solution, using a 1-cm cell in a Beckman DU Spectrophotometer. The wavelength of maximum absorption is 625 mμ and the optimum pH is between 8.5 and 9.5. Copper, iron, cobalt and nickel also give color reactions with the compound.

A study of the new reagent for the colorimetric determination of zinc in a variety of materials is under way.

RÉSUMÉ

L'acide *o*-[α-(2-hydroxy-5-sulfophénylazo)-benzylidène-hydrazino] benzoïque forme un complexe bleu foncé avec le zinc; la sensibilité de la réaction est de 1 : 5.10^7, avec une cuve de 1 cm et un spectrophotomètre Beckman DU. La longueur d'onde de l'absorption maximum est 625 mμ et le pH le meilleur est compris entre 8.5 et 9.5. Le cuivre, le fer, le cobalt et le nickel donnent également une réaction colorée avec ce composé. Une étude est en cours sur l'utilisation de ce nouveau réactif en colorimétrie, pour le dosage du zinc sous différentes formes.

ZUSAMMENFASSUNG

Die *o*-[α-(2-oxy-5-sulphophenylazo)-benzylidenhydrazino]-benzoesäure gibt einen blauen Komplex mit Zinkionen. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion beträgt ungefähr 1 Teil Zink in 50,000,000 Teilen Lösung, bei Verwendung einer 1-cm-Zelle in einem DU Beckman-Spektrophotometer. Die Wellenlänge der maximalen Absorption beträgt 625 mμ und das pH-Optimum liegt zwischen 8.5 und 9.5. Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel geben auch Farbreaktionen mit der genannten Verbindung.

Eine Untersuchung des neuen Reagens zur kolorimetrischen Bestimmung von Zink in verschiedenen Materialien ist im Gange.

REFERENCES

[1] R. WIZINGER, AND V. BIRO, *Helv. Chim. Acta*, 32 (1949) 901; French Patent 930,684.

[2] E. B. SANDELL, *Colorimetric Determination of the Traces of Metals* (2nd Ed.), New York, Interscience (1950) p. 64.

[3] J. H. YOE AND A. L. JONES, *Anal. Chem.*, 16 (1944) 111.

[4] A. E. HARVEY AND D. L. MANNING, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4488.

Received September 29th, 1951

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU CUIVRE DANS LES ACIERS PAR L'ACIDE RUBÉANIQUE

par

ANDRÉ LEMOINE

Ingénieur chimiste I.C.U.R., Indret (France)

I. INTRODUCTION

Le dosage classique du cuivre dans les aciers tout au moins dans les aciers ordinaires, s'effectue par colorimétrie du complexe ammoniacal (méthode décrite dans la norme AFNOR A-06-306). Cette méthode a l'inconvénient pour les faibles teneurs d'être peu précise et peu fidèle. En effet, elle implique une première séparation du cuivre à l'état de sulfure, puis une séparation du fer entraîné avec le cuivre. La première opération détermine souvent une perte en cuivre par oxydation du sulfure en sulfate qui passe dans le filtrat lors du lavage ou par précipitation incomplète du sulfure, ainsi que nous avons pu le constater plusieurs fois, la seconde opération, surtout dans le cas de faibles teneurs, entraînant toujours un peu de cuivre dans le précipité d'hydrate ferrique. C'est pourquoi diverses méthodes ont été proposées qui font appel à des réactifs qui ne nécessitent pas de séparations ou qui les limitent. Certaines de ces méthodes nécessitent une extraction de la coloration développée au moyen de solvants organiques, d'autres permettent de déterminer l'intensité de la coloration due au cuivre en présence même du fer et des autres éléments d'alliage de l'acier.

II. MÉTHODES DE DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU CUIVRE

1. *Mesure de l'intensité de la coloration bleue du complexe ammoniacal*

En plus des inconvénients déjà cités, cette méthode a une limite de sensibilité de 0.01 mg de cuivre par ml de solution; la filtration du liquide sur papier atténue la coloration, celle-ci peut être de plus perturbée par la présence de nickel.

2. *Mesure de la coloration jaune du complexe formé par le cuivre avec le diéthyldithiocarbamate de sodium*, en milieu légèrement acide, neutre ou alcalin, après extraction par un solvant organique. Ce réactif donne aussi des réactions colorées avec plusieurs autres métaux fréquemment présents dans les aciers: nickel, cobalt, chrome, vanadium, ainsi qu'avec l'élément de base, le fer[8]. Ces réactions nécessitent soit des séparations, soit des modes opératoires tenant compte de la présence

Bibliographie p. 533.

du nickel avec extraction finale par solvant organique. En présence de nickel à forte teneur, il a été indiqué d'alcaliniser le milieu par la soude, au lieu de l'ammoniaque généralement citée dans la littérature.

3. *Utilisation de la coloration colorée des sels de cuivre avec le thiocyanate en présence de pyridine*[8] ·

Cette méthode exige également des séparations et se termine par une extraction au chloroforme.

4. *Réaction colorée des sels de cuivre avec la dithizone après séparation du fer*

Cette méthode exige de plus une extraction du complexe rouge ainsi formé.

5. *Réaction des sels de cuivre avec le thiocyanate* QUANDELL[2]

La réaction a lieu après précipitation du fer par l'ammoniaque. Cette méthode nécessite l'établissement d'une courbe d'étalonnage au moyen d'aciers-types traités dans les mêmes conditions car la précipitation du fer entraîne des traces de cuivre. Cette méthode ne nécessite pas d'extraction mais elle devient inapplicable dès que la teneur en cobalt atteint ou dépasse 0.1 %. La présence de nickel oblige à une correction.

6. *Réaction des sels de cuivre avec l'acide rubéanique ou dithioxamide* (H_2N-CS-CS-NH_2)

Cette réaction a été étudiée à la suite des travaux de RAY[1] par QUANDELL[2] en vue du dosage du cuivre dans les aciers, par TRUFFERT ET MUNSCH[3] pour le dosage du cuivre à faible concentration dans les matières organiques, par CASTRO ET PHELINE pour le dosage du cuivre à basse teneur dans les aciers[4], ainsi que par ALLPORT ET SKRIMSHIRE[5] pour le dosage de traces de cuivre dans les matières organiques. Cette méthode a été aussi utilisée par WEST ET COMPERE[6] pour le dosage colorimétrique du cuivre dans les eaux en présence d'acide malonique pour fixer le pH du milieu et complexer les ions interférents et par WILLARD, MASHER ET BOYLE[7] pour le dosage du cuivre dans le magnésium et ses alliages en solution tamponnée par l'acétate de soude et l'acide malonique. C'est la réaction que nous avons retenue pour le dosage du cuivre dans les aciers, lorsqu'il n'y entre pas comme élément d'alliage.

III. MÉTHODES DE DOSAGE À L'ACIDE RUBÉANIQUE

Méthode de QUANDELL. L'acier étant mis en solution nitrique, le fer est complexé au moyen d'une solution de fluorure de sodium. Le liquide filtré est utilisé pour la colorimétrie en milieu convenablement tamponné. Malheureusement, cette méthode donne des solutions troubles très difficiles à filtrer même sur double filtre; ces solutions redeviennent facilement troubles après filtration ainsi que l'ont également remarqué CASTRO ET PHELINE[4]. De plus, en raison même des

Bibliographie p. 533.

faibles prélèvements opérés (10 ml) qui entraînent des erreurs relatives importantes, cette méthode s'applique surtout aux teneurs assez fortes en cuivre. C'est ainsi que la courbe d'extinction en fonction de la teneur en cuivre publiée par QUANDELL couvre les teneurs de 0.1 à 0.9 % pour des extinctions allant de 0 à 1.3 par mesure au photomètre de PULFRICH.

Méthode de CASTRO ET PHELINE. Cette méthode préconisée pour les basses teneurs fait appel à la séparation préalable du cuivre sous forme de sulfure au moyen du thiosulfate de sodium. Le cuivre est ensuite traité par le réactif en milieu tamponné. Ce mode opératoire possède le même inconvénient que la méthode classique: la séparation du cuivre à l'état de sulfure. C'est ainsi que lors de l'étude de cette méthode au moyen d'une série d'aciers déjà analysés par le procédé classique deux aciers dont les teneurs en cuivre avaient été trouvées égales respectivement à 0.25 et 0.28 % donnèrent cette fois 0.10 et 0.01 %; une nouvelle précipitation dans le filtrat par le thiosulfate donna le reste du cuivre, mais rien dans l'aspect du premier précipité ne pouvait faire supposer une telle perte.

L'existence des causes d'erreurs inhérentes à ces deux procédés nous conduisit à rechercher une méthode qui les élimine.

L'étude des travaux précédents nous fixa les points suivants:

La coloration donnée par le cuivre avec l'acide rubéanique est très sensible à l'acidité du milieu et le pH optimum pour cette réaction est de 3.8, une acidité plus faible permettant une réaction colorée avec le nickel.

Les sels ferreux nuisent à la réaction.

L'addition d'une solution colloïdale de gélatine ou de gomme arabique est nécessaire pour empêcher la floculation du rubéanate de cuivre.

La mesure de la coloration développée peut être faite sans extraction au moyen de solvants.

La solution tampon indiquée par QUANDELL ainsi que par CASTRO ET PHELINE donne dans les conditions de l'essai, c'est-à-dire après une dilution de 10 fois, une solution de pH 3.8.

L'élimination des sels ferreux est assurée par une attaque au moyen de l'acide nitrique et ébullition.

Une solution de gomme arabique à 0.5 % convient très bien pour empêcher la floculation du rubéanate de cuivre.

Pour éviter la précipitation de l'hydrate ferrique lors de la neutralisation de la liqueur d'attaque avant de passer en milieu tamponné, nous avons utilisé l'acide citrique pour complexer le fer.

IV. MODE OPÉRATOIRE RETENU

Après étude des divers facteurs du dosage, nous nous sommes arrêtés au mode opératoire suivant:

Attaquer 0.5 g de tournures d'acier dans un ballon jaugé de 100 ml par 10 ml d'acide nitrique au 1/3. Après attaque complète faire bouillir pour chasser les vapeurs nitreuses. Laisser refroidir, puis ajouter 10 ml de solution d'acide citrique à 500 g par litre. Neutraliser le liquide en faisant couler dans le ballon une solution d'am-

Bibliographie p. 533.

moniaque au moyen d'une burette. L'apparition d'une teinte verte franche coïncide sensiblement avec le passage en milieu très faiblement alcalin (virage au bleu du papier de tournesol). Ajouter ensuite 20 ml de solution tampon et 20 ml de solution de gomme arabique. Refroidir, amener au trait de jauge avec de l'eau distillée et mélanger.

Prélever à la pipette 50 ml de cette solution et les porter dans un autre ballon de 100 ml. Ajouter dans l'un de ces ballons 20 ml de solution d'acide rubéanique. Faire affleurer les deux ballons, mélanger. Après une demi-heure de repos, faire la lecture au photomètre de PULFRICH en cuvettes de 50 mm avec filtre S 61, en utilisant comme liquide de comparaison la solution du ballon n'ayant pas reçu d'acide rubéanique. Déduire de la valeur trouvée pour l'extinction moyenne de plusieurs lectures, la teneur en cuivre au moyen d'une courbe d'étalonnage.

Courbe d'étalonnage. Dissoudre 40 g de nitrate ferrique RP de formule $(NO_3)_3Fe.\ 9H_2O$ dans un ballon jaugé de 125 ml. 10 ml de cette solution contiennent 0.5 g de fer.

Préparer une solution type de cuivre contenant 0.1 mg de Cu par ml au moyen de cuivre électrolytique dissous dans l'acide nitrique.

Prélever 10 ml de solution de fer dans une série de ballons jaugés de 100 ml, ajouter dans chacun 10 ml d'acide nitrique au 1/3, puis des quantités croissantes de solution type de cuivre de manière à obtenir une gamme couvrant les teneurs en cuivre habituelles dans les aciers courants, c'est-à-dire de 0 à 0.25 %. Traiter ces solutions comme dans le cas du dosage du cuivre dans l'acier. Mesurer les extinctions au colorimètre et établir la courbe d'étalonnage.

Cette méthode est directement utilisable pour les teneurs usuelles en cuivre. Pour des teneurs plus élevées, il convient de faire deux prélèvements identiques inférieurs à 50 ml en ajoutant dans chaque ballon un volume suffisant de solution tampon pour conserver la valeur de pH 3.8 après dilution à 100 ml.

La précision de la méthode est de ± 2.5 % de la teneur en cuivre de l'acier.

Remarques. Ainsi que l'a noté QUANDELL, les aciers insolubles dans l'acide nitrique peuvent être attaqués par l'acide chlorhydrique, puis oxydés par l'acide nitrique. La présence de chlorures n'a pas d'influence sur la coloration du complexe.

Dans le cas de fontes, ou d'aciers très siliceux, filtrer le graphite et la silice éventuels et laver à l'eau chaude.

Réactifs

- — Acide nitrique au 1/3
- — Acide chlorhydrique d = 1.19
- — Acide phosphorique au 1/2
- — Acide citrique solution à 500 g par litre
- — Ammoniaque d = 0.90
- — Solution de gomme arabique: dissoudre 5 g de gomme arabique dans 1000 ml d'eau au bain-marie. Filtrer.
- — Solution d'acide rubéanique: dissoudre 0.1 g d'acide rubéanique dans 20 ml d'alcool éthylique et étendre à 1000 ml avec de l'eau.
- — Solution tampon: Dissoudre 65.3 g d'acétate de sodium dans 200 ml d'eau, ajouter 211 g d'acide acétique cristallisable, compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

V. RÉSULTATS OBTENUS

Cette méthode a été utilisée depuis deux ans et demi dans un Laboratoire de contrôle pour l'exécution de plus de mille dosages, sans avoir présenté de résultats aberrants. Chaque résultat ayant semblé de prime abord anormal au cours de cette période a été vérifié, par l'emploi de la salicylaldoxime ou de l'électrolyse. Aucun n'a été infirmé.

Bibliographie p. 533.

Par ailleurs, des dosages spectrographiques exécutés sur différents aciers au moyen d'étalons analysés par cette méthode sur plusieurs prises d'essai ont permis de contrôler la régularité des résultats obtenus.

VI. CAS PARTICULIERS

Cas des aciers à forte teneur en éléments d'alliage

La présence de fortes teneurs en éléments tels que le nickel et le chrome donne au liquide neutralisé une coloration plus foncée que dans le cas des aciers ordinaires ou faiblement alliés. La neutralisation doit être suivie au moyen de papier de tournesol. La coloration n'a pas d'influence sur la sensibilité de la réaction du cuivre, mais elle assombrit les plages lumineuses du colorimètre visuel. Cet inconvénient est éliminé par l'emploi du colorimètre photoélectrique.

Cas des aciers au tungstène et au vanadium

L'influence du tungstène, qui nécessite par sa présence une filtration ou la mise en solution sous forme de complexe, a été étudiée au moyen d'un acier rapide du Bureau of Analysed Samples contenant 20 % de tungstène, 5.8 % de cobalt, 5 % de chrome, 1.5 % de vanadium et 0.5 % de molybdène.

Deux méthodes ont également donné satisfaction:

1) attaque, dans un petit bécher, de l'échantillon par l'acide chlorhydrique concentré, puis par oxydation par l'acide nitrique jusqu'à précipitation de l'oxyde tungstique puis séparation de celui-ci par filtration, le reste du mode opératoire étant sans changement.

2) attaque dans un petit bécher par 10 ml d'acide phosphorique (1/2), puis oxydation par l'acide nitrique jusqu'à liquide parfaitement clair, le reste du mode opératoire sans changement.

L'action éventuelle de l'acide phosphorique sur la coloration a été étudiée sur des aciers déjà analysés par la méthode indiquée, elle ne modifie en rien la sensibilité de la réaction. Le second mode opératoire semble donc préférable dans le cas des aciers au tungstène puisqu'il évite une filtration.

Pour l'acier cité plus haut, dont le procès-verbal d'étalonnage porte pour les teneurs en cuivre des valeurs allant de 0.130 à 0.165, la moyenne étant de 0.15, nous avons obtenu les valeurs suivantes en utilisant la courbe d'étalonnage pour aciers ordinaires:

Cu %	0.140 0.139 0.143	en présence d'acide phosphorique.
	0.138 0.139	en filtrant l'oxyde tungstique.

VII. AUTRES APPLICATIONS

La méthode décrite ci-dessus a également été appliquée avec succès à différents métaux et alliages pour le dosage de petites quantités de cuivre: zinc commercial, aluminium, nickel, alliages d'aluminium, de magnésium, de zinc, etc. . .

Bibliographie p. 533.

Pour les dosages en présence de cations incolores, il convient d'utiliser une courbe d'étalonnage préparée avec le métal de base de l'alliage utilisé. Pour le nickel, la droite d'étalonnage ne diffère pratiquement pas de celle des aciers.

Les résultats obtenus sur ces divers métaux et alliages ont été vérifiés par d'autres méthodes sur des prises d'essai plus importantes.

VIII. CONCLUSION

La présente étude a eu pour but la mise au point d'une méthode colorimétrique rapide et précise pour le dosage du cuivre dans les aciers ordinaires ou alliés en présence des éléments d'alliage de l'acier, valable pour les teneurs usuelles, lorsque le cuivre n'entre pas dans ces aciers comme élément d'alliage. La méthode retenue, décrite ci-dessus a permis d'atteindre complètement ce but.

Il est également possible d'appliquer cette méthode aux alliages contenant des teneurs en cuivre du même ordre de grandeur.

RÉSUMÉ

Le dosage colorimétrique rapide du cuivre a été étudié au moyen de la réaction colorée des sels de cuivre avec la dithioxamide ou acide rubéanique. La méthode mise au point permet de doser le cuivre contenu à l'état d'impureté dans les aciers en présence du fer et des éléments d'alliage sans procéder à une extraction, en milieu tampon acétique, le fer étant complexé par l'acide citrique. Cette méthode peut également être appliquée au dosage du cuivre dans divers métaux et alliages quand sa teneur est faible. La précision est de ± 2.5 % de la teneur en cuivre.

SUMMARY

The rapid colorimetric determination of copper has been studied by means of the coloured reactions of copper salts with dithio-oxamide or rubeanic acid. This method can be used for the determination of copper, contained in an impure state in steels, in the presence of iron and some alloy elements without first extracting in an acetic buffer medium, the iron being made complex by citric acid. The method can equally be applied to the determination of small quantities of copper in different metals and alloys. The accuracy obtained is about ± 2.5 % of the quantity of copper.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser hat eine rasche kolorimetrische Bestimmung des Kupfers untersucht, welche sich auf die Farbreaktion der Kupfersalze mit Dithio-oxamid gründet. Diese Methode gestattet die Bestimmung des Kupfers, welches als Verunreinigung in den Stählen vorkommt, in Gegenwart von Eisen und Legierungsbestandteilen ohne Extraktion in Gegenwart von Essigsäurepuffer, da das Eisen mit Zitronensäure komplex gebunden ist. Diese Methode kann auch zur Bestimmung des Kupfers in verschiedenen Metallen und Legierungen dienen, vorausgesetzt dass seine Konzentration gering ist. Die Genauigkeit beträgt ± 2.5 % des Kupfergehaltes.

BIBLIOGRAPHIE

[1] P. Ray, *Z. anal. Chem.*, 79 (1930) 94.
[2] K. Quandell, *Arch. Eisenhüttenw.*, 14 (1941) 601.
[3] L. Truffert et M. Munch, *Ann. Chim. Anal.*, 28 (1946) 105.
[4] R. Castro et J. M. Pheline, *Spectrochim, Acta*, 3 (1947) 18.
[5] N. L. Allport et G. H. Skrimshire, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.*, 5 (1932) 461.
[6] P. W. West et M. Compere, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 628-630.
[7] H. H. Willard, R. E. Mosher et A. J. Boyle, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 598.
[8] M. Jean, *Précis d'Analyse Chimique des Aciers et des Fontes*, Dunod 1949.

Reçu le 24 septembre 1951

ANALYTICAL APPLICATION OF THE ABSORPTION SPECTRA OF THE HALIDE COMPLEXES OF HEAVY METALS

I. SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON WITH HYDROCHLORIC ACID

by

M. A. DESESA AND L. B. ROGERS

Department of Chemistry and Laboratory for Nuclear Science and Engineering
Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass. (U.S.A.)

INTRODUCTION

The first reported use of hydrochloric acid as a colorimetric reagent was in the determination of iron, copper, cobalt and nickel by HÜTTNER[7] in 1919. In later years, colorimetric determinations in hydrochloric acid were used for iron[2,6], quadrivalent iridium[8], copper and cobalt[3]. The sensitivity of these methods was considered inferior to that of other methods and such metals as platinum, palladium, gold, ruthenium and nickel were reported to interfere by giving more or less strong colors[12].

Spectrophotometric applications of this reagent based on absorption in the near ultraviolet have been reported only for iron. In 1940, HAVEMANN[4] mentioned that low concentrations of iron could be determined by measuring the ultraviolet absorption of ferric chloride solutions. A year later, the same author[5] described a method for the determination of 0.03 to 1 % iron in aluminum alloys using hydrochloric acid-potassium chloride mixtures as reagent and the 365.5 mμ radiation isolated from a mercury lamp by means of filters. A recent A. S. T. M. publication[1] recommends using constant-boiling hydrochloric acid as reagent and measuring at approximately 370 mμ for the determination of traces of iron in copper and copper alloys after removal of interfering elements by suitable separations.

The present paper reports a procedure based upon measurements made at 342.5 mμ in 6 *M* hydrochloric acid since it was found that the absorbancy index of the ferric chloride complex at 342.5 mμ is nearly as large as at 365-370 mμ but at the same time is much less affected by changes in the concentration of hydrochloric acid. In addition this report summarizes an unsuccessful attempt to establish a spectrophotometric procedure for iron based on a hitherto unreported strong absorption band at 230 mμ.

The present paper also shows that chloro acids of other elements, particularly bismuth and lead, have sufficiently intense absorption bands in the near ultraviolet region of the spectrum to make possible the development of sensitive spectrophotometric procedures.

REAGENTS

Solutions of hydrochloric acid were made up by dilution of concentrated reagent-grade hydrochloric acid. The acid was prepared fresh before use since it was found that the absorbancy of the acid increased on standing in pyrex or paraffin-lined bottles. Standard 5000 p.p.m. solutions of elements for the study of spectra were made by dissolving the required amount of the following reagent-grade salts in 6.7 *M* HCl: calcium carbonate, strontium chloride, barium chloride, stannic chloride, antimonous chloride, bismuth trioxide, manganese sulfate, cadmium chloride, mercuric chloride, and lead chloride. Solutions of the following elements were made up from the purest metals available: Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, and Al. The stock solution of vanadium was made up by dissolving vanadium pentoxide in 1 *M* sodium hydroxide and then diluting with enough concentrated hydrochloric acid to make the final concentration 6.7 *M*. A 1.00 mg/ml stock solution of iron was made up by dissolving 0.5000 g iron wire in 10 ml of 6 *M* hydrochloric acid. The iron was oxidized to the ferric state with 1 ml of 30 % hydrogen peroxide and the excess peroxide destroyed by heat. The solution was then transferred to a 50 ml volumetric flask and diluted to the mark with 6 *M* hydrochloric acid. Stock solutions containing 100 mg/ml of anions in distilled water were made from the following salts: sodium perchlorate, sodium nitrate, sodium sulfate, calcium phosphate, tartaric acid, sodium nitrite and sodium silicate.

APPARATUS

All quantitative measurements were made on the Beckman DU spectrophotometer at constant slit width using matched 1 cm quartz cells. A brief study was made to demonstrate that a Beckman Model B could be used as well as the DU. The survey of other ions was facilitated by use of a Cary recording spectrophotometer.

EXPERIMENTAL

In Figs. 1, 2 and 3 are shown the spectra of those chloro acids which were found to have intense absorption bands in the near ultraviolet region of the spectrum. Manganese (II) and cadmium were found to have absorption peaks at 210 mμ at concentrations of 100 p.p.m. Barium, calcium, strontium, cobalt, nickel, zinc and aluminum gave no absorption spectra at concentrations of 100 p.p.m. In evaluating the spectrophotometric possibilities of these spectra in a

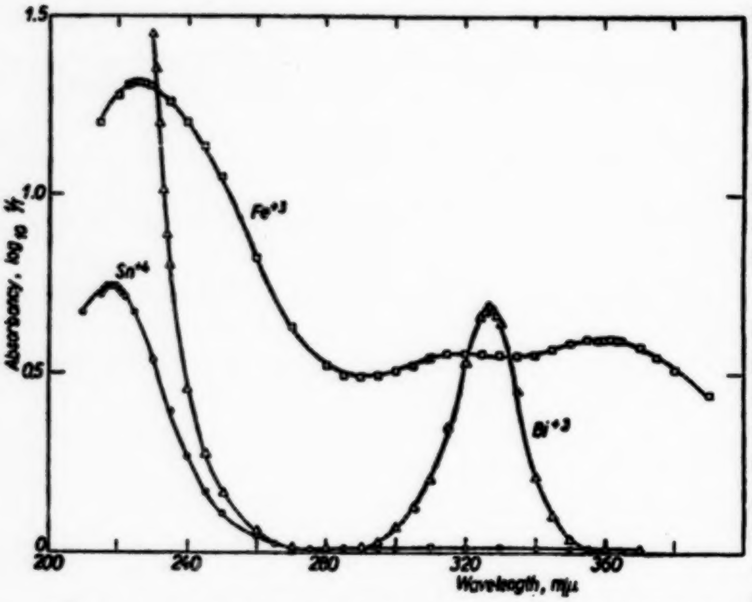


Fig. 1. Absorption spectra of 10 p.p.m. Fe(III), Bi(III) and Sn(IV) in 6.7M hydrochloric acid

systematic manner, the iron method was re-examined with the intention of evaluating optimum concentration range, stability of color and reproducibility of the method.

Effect of changes in the concentrations of hydronium and chloride ions. A preliminary survey in which the concentration of iron was kept constant at 10^{-2} M and the acid concentration varied from 1 to 10 M had shown variation in the intensity and location of the absorption band at 300-380 mμ. Therefore, the effect of changes in the molarity of the hydrochloric acid was studied. In Fig. (4) are shown the absorption curves obtained for 10 p.p.m. Fe(III) in various concentrations of hydrochloric acid. The spectra are plotted as log A vs. λ where $\log A = \log a + \log b + \log c$ and A is the absorbancy ($\log_{10} 1/T$), a is the absorbancy index, b is the cell length and c is the concentration[9]. For a constant cell length and a constant concentration of Fe(III), the curves should show the same general shape if the absorbing species does not change, *i.e.*, if the absorbancy index remains constant. However, Fig. 4 shows that striking changes in absorbancy do occur. In the region of 342 mμ changes in absorbancy with changes in

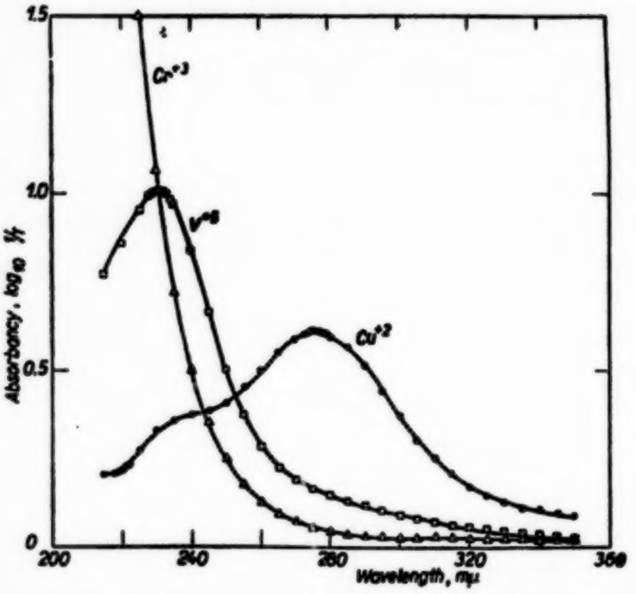


Fig. 2. Absorption spectra of 10 p.p.m. Cr(III), V(V) and Cu(II) in 6.7M hydrochloric acid

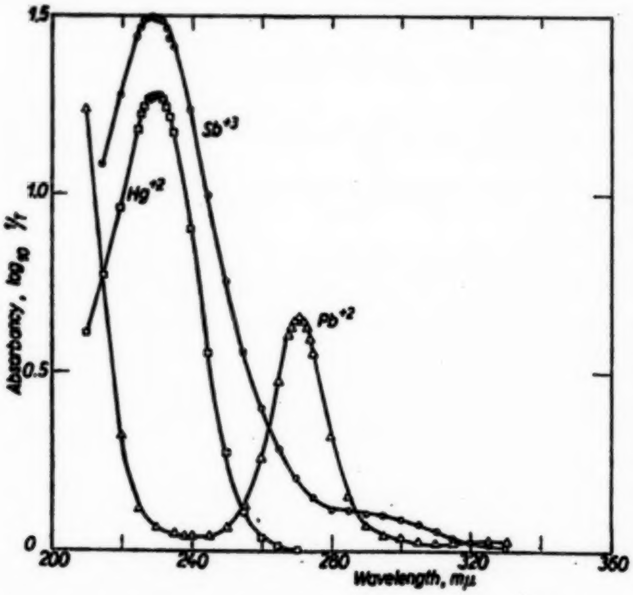


Fig. 3. Absorption spectra of 10 p.p.m. Pb(II), Hg(II) and Sb(III) in 6.7M hydrochloric acid

molarity of hydrochloric acid are at a minimum especially at concentrations around 6 *M*. Between 4.8 and 7.0 *M* the absorbancy increases only slightly with increases in acidity. Thus for a 10 p.p.m. solution of iron an average of 0.541 was obtained at 342.5 mμ which agreed, within the limits of reproducibility of the method, with the value obtained in 6 *M* hydrochloric acid. Because the absorption spectrum is quite flat from 310-380 mμ one can measure absorbancy at 342.5 mμ with only 10-20% less sensitivity than at the adjacent peaks. For these reasons it should be advantageous to measure the absorbancy of the ferric chloride complex in 6 *M* hydrochloric acid at 342.5 mμ where variations in hydrochloric acid concentration due to the nature of the sample would be at a minimum.

This conclusion was confirmed in a similar study in which the chloride ion concentration was held constant at 6 *M* and the hydrogen ion concentration varied from 3.6 to 8.4 *M* by means of sodium hydroxide and sulfuric acid. These variations in the concentration of hydrogen ion had little or no effect on the absorbancy of the ferric chloride complex.

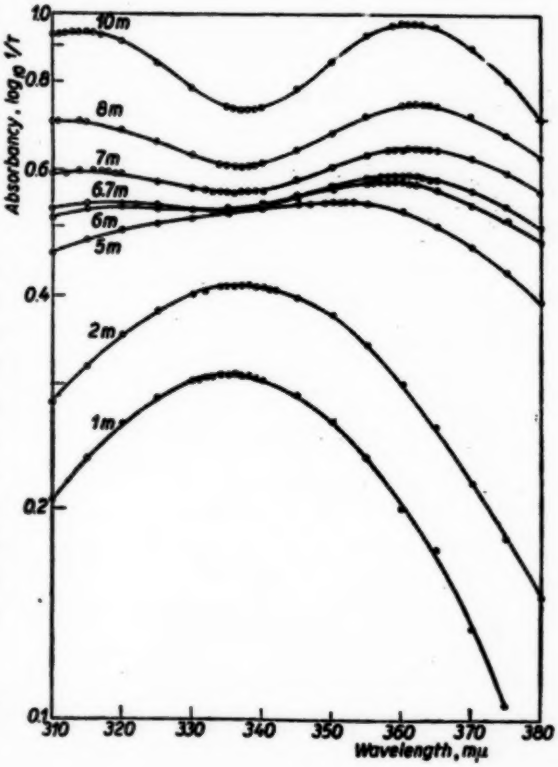


Fig. 4. Absorption spectrum of 10 p.p.m. Fe(III) in various concentrations of hydrochloric acid

Stability of color. The characteristic yellow color is developed instantaneously. Measurements over a period of 48 hours showed no change in absorbancy.

Temperature coefficient of absorbancy. Over the temperature range 10-20° C the absorbancy remained constant. From 20° to 30° C the absorbancy increased at a rate of 0.13 % per 1° C. This temperature coefficient is small enough to be considered not as a separate variable but as part of the general experimental error in the analytical determination.

Standardized procedure. For the purposes of making a calibration curve and of studying the reproducibility of the method, the following procedure was evolved. An aliquot of the working standard solution of Fe(III) in 6 *M* hydrochloric acid to give the desired final concentration of iron was transferred to a volumetric flask. This aliquot was diluted to the mark with 6 *M* HCl. The absorbancy at 342.5 mμ was measured at room temperature on the Beckman Model DU spectrophotometer using a 0.3 mm slit width.

Reproducibility. A statistical study was made of the reproducibility of absorbancy measurements at 342.5 mμ on 20 samples of 10 p.p.m. Fe(III) prepared by the above procedure. The data, collected over a period of several weeks, included all errors accumulating onward from the use of the standard stock solution. For 20 samples, the range was 0.495 to 0.548, the average absorbancy 0.526 and the coefficient of variation ± 2.3 %.

Calibration curve and optimum range. Samples prepared according to the standard procedure over the range 0.5 to 40 p.p.m. followed Beer's law from 0.5 to 30 p.p.m. and gave the calibration curve shown in Fig. 5 in which absorptancy (1-transmittancy) is plotted against the logarithm of the concentration of iron as recommended by RINGBOM [10]. The curve is most nearly linear over the concentration range of 4-10 p.p.m. which is therefore the optimum concentration range. The inflection point occurs at an absorptancy of approximately 0.63 in accordance with predictions from BEER's law. Calibration curves obtained on the Beckman Models DU and B at 342 mμ were almost identical thereby demonstrating the possibility of using the less expensive Model B for this determination.

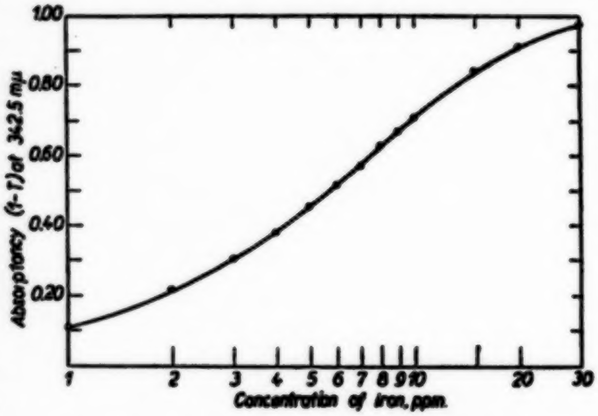


Fig. 5. RINGBOM plot of calibration data

Effects of diverse ions. The interference of all cations whose spectra were previously examined in a qualitative way was evaluated. In addition, anions most likely to be encountered in a sample were also examined. The amount of interferences which would cause a 3 % error in absorbancy (just greater than experimental error) was determined by adding enough interfering ion to cause a larger error and calculating back to a 3 % error. The results of this study are summarized in Table I.

Studies at 230 *mμ*. While the general shape of the absorption curves (log *A* vs. *λ*) did not change with the molarity of hydrochloric acid in this region of the spectrum, the wavelength of maximum absorption was shifted to longer wavelengths, *i.e.*, from 223 mμ in 1 *M* acid to 243 mμ in 10 *M* acid. Furthermore, the absorbancy at the wavelength of maximum absorption did not increase in a regular manner with concentration of acid but went through a series of maxima and minima. Therefore, any measurements in this region of the spectrum would have to be made at rigidly controlled concentrations of chloride and hydronium ion.

Under such carefully controlled conditions, the optimum range of concentration for iron in 6 *M* acid at 230 mμ is 1-5 p.p.m. Although interferences were not evaluated in detail at this wavelength a consideration of the spectra in Figs. 1, 2 and 3 shows that the interferences would be very much greater than at 342 mμ.

TABLE I

INTERFERENCES IN THE DETERMINATION OF IRON WITH 6*M* HYDROCHLORIC ACID AT 342.5 mμ

	Ion/Iron Weight Ratio for 3 % Error in Absorbancy	Change in Absorbancy
Cations		
Bi^{+3}	0.12	Increase
Cu^{+2}	0.19	Increase
V^{+5}	0.60	Increase
Sb^{+3}	4.4	Increase
Cr^{+3}	4.7	Increase
Sn^{+4}	6.5	Increase
Co^{+2}	11	Increase
Ni^{+2}	35	Increase
Al^{+3}	>400	None
Pb^{+2}	>400	None
Cd^{+2}	>400	None
Zn^{+2}	>400	None
Hg^{+2}	>400	None
Anions		
NO_2^-	0.52	Increase
NO_3^-	140	Increase
SiO_3^{-2}	150	Increase
ClO_4^-	300	Increase
SO_4^{-2}	670	Decrease
$C_2O_4^{-2}$	720	Decrease
PO_4^{-3}	1.300	Increase
$C_4H_4O_6^{-2}$	3.200	Increase

DISCUSSION

The proposed method is about tenfold less sensitive than that employing *o*-phenanthroline, the spectrophotometric method generally considered to be the best for traces of iron[11]. However, the proposed method requires no reduction to ferrous iron, with an accompanying loss of time, or careful adjustment of pH. The ions which interfere seriously in this method are bismuth(III), copper(II), vanadium(V) and nitrite whereas copper(II), nickel(II), cobalt(II), silicate, oxalate and nitrite are considered[11] to be serious interferences in the *o*-phenanthroline method.

The results of the survey of the absorption spectra of heavy metals show promise for the spectrophotometric determination of Sn(IV), Hg(II), Sb(III) and V(V) only in those cases in which the elements occur alone or can be suitably separated. Cu(II), Bi(III) and Pb(II) have absorption peaks which should prove to be useful because they do not lie in the region of general absorption at 230 mμ. Multicomponent analysis of mixtures of the latter elements seems possible so further work along these lines is planned.

SUMMARY

A survey of the absorption spectra of the ions of several heavy metals in hydrochloric acid has been made. Characteristic absorption spectra were obtained for trace amounts of V(V), Cr(III), Fe(III), Cu(II), Hg(II), Sn(IV), Pb(II), and Bi(III) in 6.7 *M* hydrochloric acid. As an example of the possible analytical applications of these spectra, the determination of trace amounts of iron was thoroughly investigated.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié les spectres d'absorption des ions de plusieurs métaux lourds, en solution chlorhydrique. Des spectres caractéristiques ont été obtenus pour des traces de V(V), Cr(III), Fe(III), Cu(II), Hg(II), Sn(IV), Pb(II), et Bi(III), dans HCl 6.7 *M*.

Le dosage de traces de fer a été étudié, comme exemple d'application pratique de ces spectres.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben eine Übersicht über die Absorptionsspektren der Ionen mehrerer Schwermetalle in salzsaurer Lösung zusammengestellt. Charakteristische Absorptionsspektren wurden für Spuren von V(V), Cr(III), Fe(III), Cu(II), Hg(II), Sn(IV), Pb(II), und Bi(III) in 6.7 *M* Salzsäure erhalten. Als Beispiel für eine mögliche analytische Anwendung dieser Spektren wurde die Bestimmung von Eisenspuren eingehend untersucht.

References p. 541.

REFERENCES

[1] A. S. T. M. *Methods for the Chemical Analysis of Metals*, American Society for Testing Materials, Philadelphia, Pennsylvania (1950).
[2] G. Deniges, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 67 (1929) 81-4.
[3] P. Giesecke, *Am. Inst. Mining Metal. Engrs, Tech. Publ.*, No. 1740 (1944).
[4] R. Havemann, *Biochem. Z.*, 306 (1940) 224-35.
[5] R. Havemann, *Angew. Chem.*, 54 (1941) 263-4.
[6] J. C. Hostetter, *J. Am. Chem. Soc.*, 41 (1919) 1531-43.
[7] C. Hüttner, *Z. anorg. Chem.*, 86 (1914) 341-57.
[8] V. G. Khlopin, *Ann. inst. platine*, 1 (1926) 324.
[9] Letter circular LC-857 of the National Bureau of Standards (1947); through M. G. Mellon, *Analytical Absorption Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Inc., New York City (1950).
[10] A. Ringbom, *Z. Anal. Chem.*, 115 (1939) 332-43; 402-412.
[11] C. J. Rodden, *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, p. 419, Mc Graw-Hill, Inc. N. Y. (1950).
[12] E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers, Inc., New York City (1950).

Received January 5th, 1952

ANALYSIS OF SOME ELECTROCHEMICAL PROCESSES RELATED TO COULOMETRIC TITRATIONS AT CONSTANT CURRENT

by

PAUL DELAHAY

Department of Chemistry, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana (U.S.A.)

In coulometric titrations at constant current, the reagent is generated by a suitable electrolytic process which generally takes place in the vessel containing the solution being titrated. The amount of reagent consumed in a titration is proportional to the quantity of electricity used in the generation of the reagent; and consequently the concentration of the analyzed substance can be calculated by application of Faraday's law. In order to simplify the measurements, the generator current is generally kept constant throughout the titration. Under these conditions the quantity of electricity consumed in a titration is equal to the product of the generator current by the time of generation. These two quantities can easily be measured with accuracy. Titrations with the following generated reagents have been reported thus far: chlorine[1], bromine[2,7], iodine[8], hydroxyl ion[9-11], cuprous ion[12], ferrous ion[13]. Titrations with externally generated reagent flowing into the reaction vessel were recently described[14].

The amount of reagent consumed in a titration can be calculated on the basis of Faraday's law only when the efficiency of the generation process is 100 per cent. The conditions under which this efficiency is obtained should be determined experimentally, but it is profitable to make a careful analysis of the electrochemical processes involved in a titration before undertaking any experimental work. This point is illustrated in the present paper by a few specific examples. Various factors which determine the efficiency of a generation process will be studied first; and finally two titrations, already described in the literature, will be analyzed.

EFFICIENCY OF GENERATION PROCESS

If the reagent is to be generated quantitatively, the following processes should not occur at the generator electrode:

1. The evolution of hydrogen when the generation is a cathodic process;
2. The evolution of oxygen when the generation is an anodic process;
3. The oxidation of the anode material when the generation is an anodic process.

The conditions under which these reactions could occur will be examined successively.

Evolution of hydrogen or oxygen

The conditions under which water is decomposed electrolytically can be studied very conveniently by considering the potential-pH diagrams for the H^+/H_2 and O_2/H_2O couples[15, 16]. The following reactions account for the evolution of hydrogen and oxygen.

(1) $2H^+ + 2e^- = H_2$ $\quad E = -0.0591\ \text{pH} - 0.0295 \log p_{H_2}$ (*)

(2) $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ $\quad E = 1.229 - 0.0591\ \text{pH} + 0.0148 \log p_{O_2}$ (*)

Equations (1) and (2) have been plotted in Fig. 1, from which the following conclusions can be drawn:

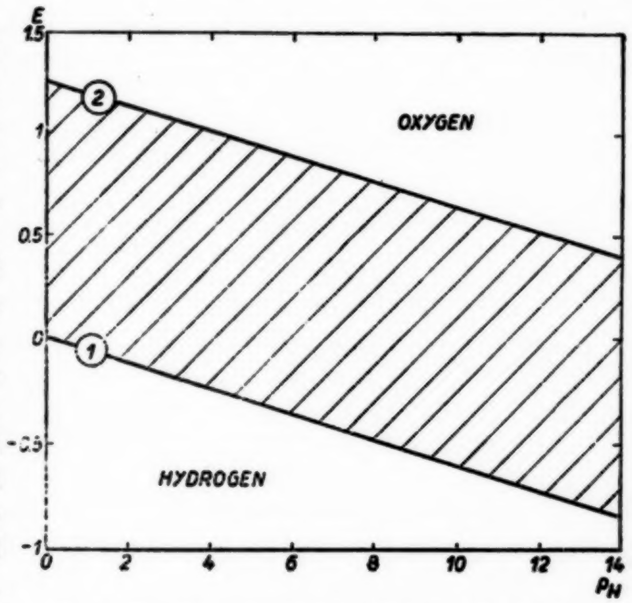


Fig. 1. Partial potential-pH diagram for hydrogen, oxygen, and water. Ruled area is the domain of thermodynamic stability of water under a pressure of 1 atmosphere and a temperature of 25° C

1. When the potential of the generator cathode is lowered below the values corresponding to line 1 the evolution of hydrogen is thermodynamically possible under pressures larger than one atmosphere.

2. When the potential of the generator anode is above line (2) the evolution of oxygen is possible under a pressure larger than one atmosphere.

From Fig. 1 one would conclude that the potential at which the reagent is generated should be comprised between lines (1) and (2). However, reaction (2) occurs irreversibly[17], and consequently the domain of actual stability of water is extended by few tenths of a volt above line (2). Reaction (1) is also irreversible on a smooth platinum electrode but the overvoltage is small at low current densities (for example 0.024 volt for a current density of 0.001 A per sq.cm[17]). Consequently, the potential of a platinum cathode cannot safely be lowered below line (1). With other metals, however, the overvoltage for the evolution of hydrogen may be of the order of several tenths of a volt, and the domain of stability of water is extended accordingly below line (1). This is the case with a mercury cathode for example. Finally, in the selection of a suitable reagent one should take into consideration the possibility of having an irreversible generation process. Thus, the equilibrium potential for a generation process may very well be in the domain of actual stability of water, whereas the reaction potential is outside of this domain.

---

* p represents the pressure of the gas above the solution.

Anodic oxidation of platinum

Generally platinum anodes are not oxidized in the region of potentials in which the evolution of oxygen does not occur. This, however, may not be true in the presence of ions which form stable complexes with platinum. Such complexing ions are numerous, but we shall limit our discussion to the chloride and bromide complexes which are of interest in the study of titrations with generated halogens. The following reactions will be considered. Equilibrium potentials are calculated from data in LATIMER's book[18] for a temperature of 25° C.

(3) $[PtCl_4]^{-2} + 2e^- = Pt + 4Cl^-$

$$E = 0.73 + 0.0295 \log a_{[PtCl_4]^{-2}} - 0.118 \log a_{Cl^-}$$

(4) $[PtCl_6]^{-2} + 2e^- = [PtCl_4]^{-2} + 2Cl^-$

$$E = 0.72 + 0.0295 \log \frac{a_{[PtCl_6]^{-2}}}{a_{[PtCl_4]^{-2}}} - 0.0591 \log a_{Cl^-}$$

(5) $[PtCl_6]^{-2} + 4e^- = Pt + 6Cl^-$

$$E = 0.727 + 0.0148 \log a_{[PtCl_6]^{-2}} - 0.0886 \log a_{Cl^-}$$

(6) $[PtBr_4]^{-2} + 2e^- = Pt + 4Br^-$

$$E = 0.68 + 0.0295 \log a_{[PtBr_4]^{-2}} - 0.118 \log a_{Br^-}$$

(7) $[PtBr_6]^{-2} + 2e^- = [PtBr_4]^{-2} + 2Br^-$

$$E = 0.63 + 0.0295 \log \frac{a_{[PtBr_6]^{-2}}}{a_{[PtBr_4]^{-2}}} - 0.0591 \log a_{Br^-}$$

(8) $[PtBr_6]^{-2} + 4e^- = Pt + 6Br^-$

$$E = 0.657 + 0.0148 \log a_{[PtBr_6]^{-2}} - 0.0886 \log a_{Cl^-}$$

The equilibrium potentials corresponding to an activity of the complex ion, or a ratio of activities, equal to unity are plotted against a_{Cl^-} and a_{Br^-} in Fig. 2. This figure shows that the complexes of divalent platinum are stable only in presence of a large concentration of halide. Furthermore, the potentials of the Pt(+2)/Pt and Pt(+2)/Pt couples decrease as the concentration of halide increases.

It is quite possible that reactions (3) to (8) involve a large anodic overvoltage, but the occurrence of one or several of the above reactions should not be disregarded *a priori* when the potential of the generator anode is raised to values of the order of 1 volt or above.

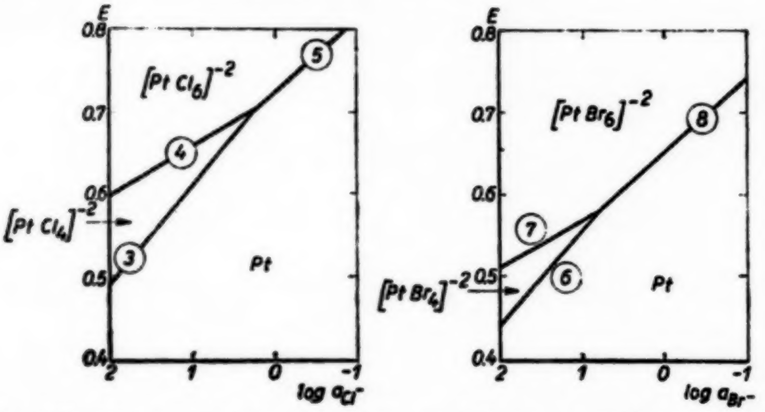


Fig. 2. Equilibrium potentials of chloro- and bromo-complexes of platinum

ANALYSIS OF THE TITRATION OF TRIVALENT ARSENIC WITH GENERATED BROMINE

This titration, which was studied by MYERS AND SWIFT[3], will be analyzed to show how some of the characteristic features of a titration can be predicted from potential-pH diagrams. The following reactions will be considered.

Anodic processes: Oxidation of trivalent arsenic to the pentavalent state
Oxidation of bromide to bromine
Oxidation of water to oxygen

Cathodic processes (*): Reduction of H$^+$ ion to hydrogen
Reduction of pentavalent arsenic to the trivalent state
Reduction of trivalent arsenic to arsenic and possible subsequent reduction to AsH$_3$
Reduction of bromine to bromide

The electrochemical equilibria for the above reactions at 25° C are as follows:

Equilibrium potentials for the As(+5)/As(+3) couples

(9) $H_3AsO_4 + 3H^+ + 2e^- = AsO^+ + 3H_2O$

$$E = 0.550 - 0.0887\,\text{pH} + 0.0295 \log \frac{a_{H_3AsO_4}}{a_{AsO^+}}$$

(10) $H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- = HAsO_2 + 2H_2O$

$$E = 0.559 - 0.0591\,\text{pH} + 0.0295 \log \frac{a_{H_3AsO_4}}{a_{HAsO_2}}$$

(11) $H_2AsO_4^- + 3H^+ + 2e^- = HAsO_2 + 2H_2O$

$$E = 0.629 - 0.0887\,\text{pH} + 0.0295 \log \frac{a_{H_2AsO_4^-}}{a_{HAsO_2}}$$

---

* We assume here that the cathode is not isolated from the solution being titrated.

References p. 551/552.

(12) $HAsO_4^{-2} + 4H^+ + 2e^- = HAsO_2 + 2H_2O$

$$E = 0.837 - 0.118\ \text{pH} + 0.0295 \log \frac{a_{HAsO_4^{-2}}}{a_{HAsO_2}}$$

(13) $HAsO_4^{-2} + 3H^+ + 2e^- = AsO_2^- + 2H_2O$

$$E = 0.565 - 0.0887\ \text{pH} + 0.0295 \log \frac{a_{HAsO_4^{-2}}}{a_{AsO_2^-}}$$

(14) $AsO_4^{-3} + 4H^+ + 2e^- = AsO_2^- + 2H_2O$

$$E = 0.948 - 0.118\ \text{pH} + 0.0295 \log \frac{a_{AsO_4^{-3}}}{a_{AsO_2^-}}$$

Equilibrium potentials for the As(+3)/As couples *)

15) $AsO^+ + 2H^+ + 3e^- = As + H_2O$

$$E = 0.252 - 0.0394\ \text{pH} + 0.0197 \log a_{AsO^+}$$

(16) $HAsO_2 + 3H^+ + 3e^- = As + 2H_2O$

$$E = 0.246 - 0.0591\ \text{pH} + 0.0197 \log a_{HAsO_2}$$

(17) $AsO_2^- + 4H^+ + 3e^- = As + 2H_2O$

$$E = 0.427 - 0.0788\ \text{pH} + 0.0197 \log a_{AsO_2^-}$$

Equilibrium potential for the As/As(—3) couple

(18) $As + 3H^+ + 3e^- = AsH_3$

$$E = -0.545 - 0.0591\ \text{pH} - 0.0197\ p_{AsH_3}$$

Equilibrium conditions for the Br/Br(—1) and Br(+1)/Br couples

(19) $Br_2 + 2e^- = 2Br^-$

$$E = 1.085 + 0.0295 \log a_{Br_2} - 0.0591 \log a_{Br^-}$$

(20) $Br_2 + H_2O = BrO^- + Br^- + 2H^+$

$$\log \frac{a_{BrO^-} \times a_{Br^-}}{a_{Br_2}} = -17.69 - 2\text{pH}$$

(21) $BrO^- + 2H^+ + 2e^- = Br^- + H_2O$

$$E = 1.588 - 0.0591\ \text{pH} + 0.0295 \log \frac{a_{BrO^-}}{a_{Br^-}}$$

Equations (9) to (18) and (19) to (21) are plotted in Figs. 3 and 4 respectively. Several conclusions may be drawn from these diagrams.

a) If the couples involved in the transformation As(+5) $\rightleftharpoons$ As (+3) were reversible, arsenite would be reduced to arsenic at the generator cathode, and arsenite would be oxidized to arsenate at the generator anode. Because of the

---

* In very alkaline medium (above pH 13.5) the arsenite is no longer stable and arsenate is directly reduced to arsenic (at least according to the thermodynamic potentials) according to the reaction

$$AsO_4^{-3} + 8H^+ + 5e^- = As + 4H_2O$$
$$E = 0.636 - 0.0946\ \text{pH} + 0.0118 \log a_{AsO_4^{-3}}$$

occurrence of two simultaneous reactions involving arsenic the quantitative determination of As(+3) would not be possible when the generator cathode is not isolated from the analyzed solution.

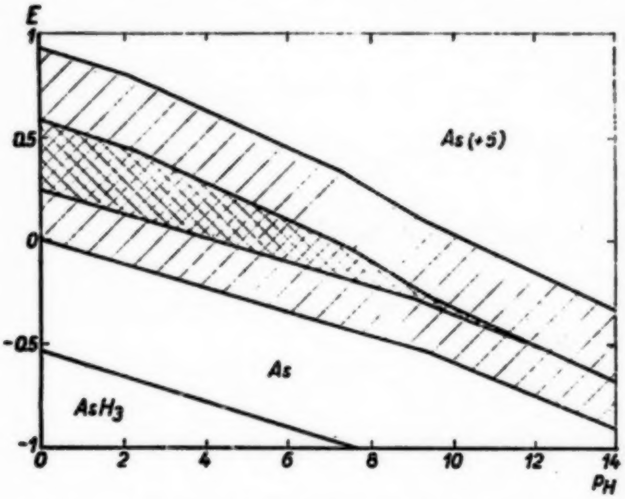


Fig. 3. Potential-pH diagram of arsenic. Area with crossed lines is the domain of thermodynamic stability of trivalent arsenic for an activity of As(+3) or a ratio of activities As(+5)/As(+3) equal to 1. Ruled area is the domain of thermodynamic stability of trivalent arsenic for an activity of As(+3) or a ratio of activities As(+5)/(As(+3) equal to 10^{-6}

b) Actually the reduction of trivalent arsenic involves a large overvoltage, and the potential of the cathode may be lowered considerably below the equilibrium potential of the As(+3)/As couples without causing any appreciable reduction of arsenite. Consequently, the only process occurring at the generator cathode is the reduction of hydrogen ion.

c) The oxidation of bromide can occur with a 100 per cent. efficiency in acid solution since there is no interference from the oxidation of water to oxygen (see Fig. 4). Above pH 3 (intersection of lines 2 of Fig. 1 and 19 of Fig. 4), the equilibrium potential for the oxidation of water is less positive than that for the oxidation of bromide to bromine. Actually, the oxidation of water involves a large overvoltage (see above) and the oxidation of bromide still occurs with a 100 per cent. efficiency at pH higher than 3.

ANALYSIS OF THE COULOMETRIC TITRATION OF DICHROMATE WITH GENERATED MONOVALENT COPPER

This titration[12] will be analyzed because its generation process may involve several reactions which can be analyzed very conveniently by considering equilibrium potentials. Only the various cathodic processes which might possibly occur will be considered; anodic reactions will not be discussed since a cell with isolated gene-

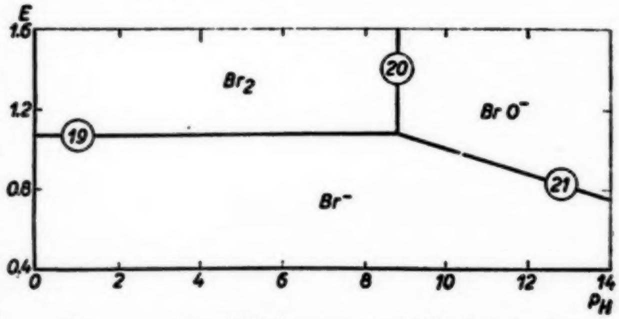


Fig. 4. Equilibrium potentials for various bromine couples

rator anode is used in this titration. The following reactions will be examined:

— Reduction of dichromate ion to trivalent chromium
— Reduction of cupric ion to the monovalent state
— Reduction of cupric ion to the metallic state

The corresponding equilibria are as follows for a temperature of 25° C.

For the couple Cr(+6)/Cr(+3) [*]

$$(22)\quad Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{+3} + 7H_2O$$

$$E = 1.37 - 0.138\,\mathrm{pH} + 0.00985 \log \frac{a_{Cr_2O_7^{-2}}}{a^2_{(Cr^{+3})}}$$

For the copper couples.

In presence of chloride ion, Cu(+2) and Cu(+1) may exist under the form of the following complexes: $CuCl_4^{-2}$, $CuCl_3^-$, $CuCl^+$ for the + 2 state, and $CuCl_2^-$ for the cuprous state. Furthermore, $CuCl_2$ should also be considered. From the equilibrium constants (*) reported by CHARLOT[20] it would be possible to derive the potentials for all the chloro-complexes of copper (+2). However, the values thus obtained for some of the complexes are very close to each other, and only the following species: Cu^{+2}, Cu^+, $CuCl^+$, $CuCl_2$, and CuCl will be considered. See also reference 15.

$$(23)\quad Cu^+ + e^- = Cu \qquad E = 0.522 + 0.0591 \log a_{Cu^+}$$

$$(24)\quad Cu^{+2} + e^- = Cu^+ \qquad E = 0.167 + 0.0591 \log \frac{a_{Cu^{+2}}}{a_{Cu^+}}$$

$$(25)\quad Cu^{+2} + 2e^- = Cu \qquad E = 0.345 + 0.0295 \log a_{Cu^{+2}}$$

$$(26)\quad CuCl_2 + e^- = CuCl_2^- \qquad E = 0.418 + 0.0591 \log \frac{a_{CuCl_2}}{a_{CuCl_2^-}}$$

$$(27)\quad CuCl_2 + e^- = CuCl + Cl^- \qquad E = 0.483 + 0.0591 \log \frac{a_{CuCl_2}}{a_{Cl^-}}$$

$$(28)\quad CuCl^+ + e^- = CuCl \qquad E = 0.507 + 0.0591 \log a_{CuCl^+}$$

$$(29)\quad Cu^{+2} + e + Cl^- = CuCl \qquad E = 0.567 + 0.0591 \log a_{Cu^{+2}} + 0.0591 \log a_{Cl^-}$$

$$(30)\quad CuCl_2 + e^- = Cu + 2Cl^- \qquad E = 0.189 + 0.0591 \log a_{CuCl_2} - 0.118 \log a_{Cl^-}$$

$$(31)\quad CuCl + e^- = Cu + Cl^- \qquad E = 0.123 - 0.0591 \log a_{Cl^-}$$

---

[*] We do not consider here the reactions taking place in neutral or alkaline media since the titration of dichromate is carried out in acid solution.

[**] $$\frac{a_{Cu^{+2}} \times a_{Cl^-}}{a_{CuCl^+}} = 0.1; \qquad \frac{a_{CuCl^+} \times a_{Cl^-}}{a_{CuCl_2}} = 0.4;$$
$$\frac{a_{CuCl_2} \times a_{Cl^-}}{a_{CuCl_3^-}} = 0.87: \qquad \frac{a_{CuCl_3^-} \times a_{Cl^-}}{a_{CuCl_4^{-2}}} = 0.98$$

(32) $CuCl_2 = CuCl^+ + Cl^-$ $\quad \log \dfrac{a_{CuCl_2}}{a_{CuCl^+}} = 0.4 + \log a_{Cl^-}$

(33) $CuCl^+ = Cu^{+2} + Cl^-$ $\quad \log \dfrac{a_{CuCl^+}}{a_{Cu^{+2}}} = 1 + \log a_{Cl^-}$

(34) $CuCl_2^- = CuCl + Cl^-$ $\quad \log a_{CuCl_2^-} = -1.12 + \log a_{Cl^-}$

(35) $CuCl = Cu^+ + Cl^-$ $\quad \log a_{Cu^+} = 6.75 - \log a_{Cl^-}$

The equilibrium conditions (25) to (35) are plotted in Fig. 5 for various values (1, 10^{-1}, 10^{-2}) of the total activity of monovalent or divalent copper. The domain of stability of solid cuprous chloride is limited by heavy lines. The domains of predominence of the various ions is represented in Fig. 6 which was constructed on the basis of the above and the following equations.

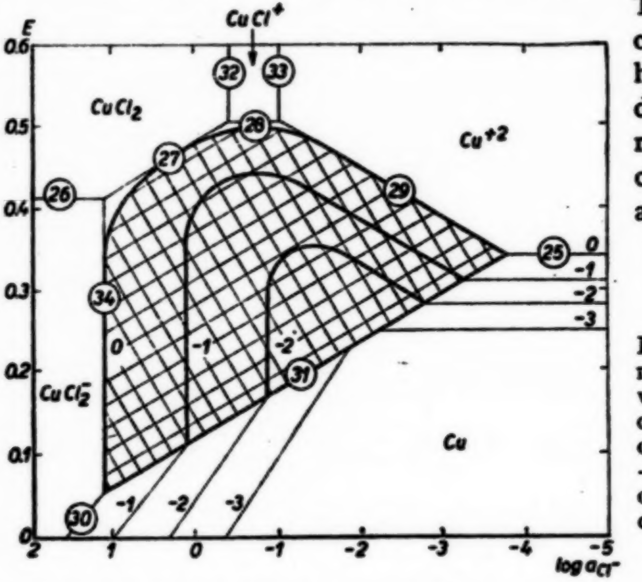


Fig. 5. Potential-activity of chloride ion diagram for copper. Area with crossed lines is the domain of thermodynamic stability of solid cuprous chloride. Figures 0, -1, -2, -3 on various lines are logarithms of the total activity of various copper ions in solution

(36) $CuCl^+ + Cl^- + e^- = CuCl_2^-$

$$E = 0.442 + 0.0591 \log \frac{a_{CuCl^+}}{a_{CuCl_2^-}} + 0.0591 \log a_{Cl^-}$$

(37) $Cu^{+2} + 2Cl^- + e^- = CuCl_2^-$

$$E = 0.501 + 0.0591 \log \frac{a_{Cu^{+2}}}{a_{CuCl_2^-}} + 0.118 \log a_{Cl^-}$$

The equilibrium conditions between divalent and monovalent copper are represented in Fig. 6 for the following ratios of activities of the monovalent to the divalent species: 1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, and 10^{-5}.

The following conclusions can be drawn from Figs. 5 and 6 and from equations (22) to (37).

The electrolytic reduction of a divalent copper solution may yield either metallic copper or the monovalent species CuCl and $CuCl_2^-$. If the activity of chloride ion is low (say 10^{-6}) Cu^{+2} is directly reduced to metallic copper.

On the other hand, if an appreciable amount of chloride ion is present, CuCl and/or $CuCl_2^-$ may be formed. For example, in the electrolysis of a 1 molar solution of divalent copper in a solution exhibiting an activity $a_{Cl^-} = 10^{-2}$, $CuCl_2^-$ is formed until its activity is approximately 10^{-3}; further electrolysis will produce solid CuCl (*cf.* Figs. 5 and 6). Since the generator current in a coulometric titration is kept constant, the formation of a coating of CuCl causes a lowering of the potential of the generator cathode. As a result, monovalent copper is reduced to the metallic state (reaction 30), and the result of the titration is erroneous. The formation of solid cuprous chloride is avoided by increasing the activity of chloride ion. When a_{Cl^-} is increased the potential for the reduction of Cu(+2) to Cu(+1) becomes more positive and the potential for the reduction of monovalent copper to the metallic state is lowered; thus, the difference between these potentials increases with a_{Cl^-}.

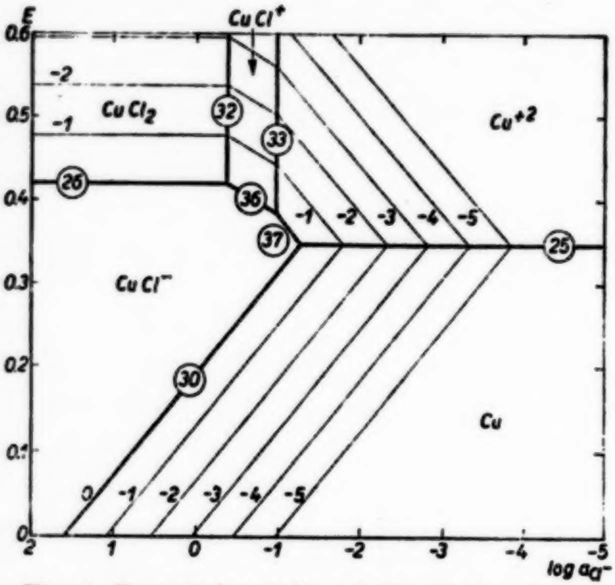


Fig. 6. Potential-activity of chloride ion diagram for copper. Domain of predominance of various complexes. Figures 0, -1, -2, -3, -4, -5 on various lines are logarithms of the total activity of various copper ions in solution

The electrolytic reduction of dichromate could occur at potentials at which $CuCl_2$ is reduced to $CuCl_2^-$ (equation 22, Figs. 5, 6). Actually this reduction does not occur possibly because of the coating of the electrode by a film of chromic chromate[19]. The oxidation of an appreciable amount of chloride ion by dichromate is thermodynamically possible since the standard potential for the chlorine-chloride couple is 1.358 (compare with 22). However, the standard potentials for the two systems involved are almost equal and the reduction of dichromate is rather a slow process. Consequently, it is to be expected that the oxidation of chloride by dichromate is very slow when the concentrations of Cl^- and H^+ ions are not too high[12].

CONCLUSION

In this paper it was shown how the consideration of equilibrium potentials enables one to predict, to a certain extent at least, the various electrode reactions which may occur in a coulometric cell. Only two titrations were examined, but the method could be easily extended to other cases. Sometimes the conclusions which can be drawn from equilibrium potentials will be rather obvious and uninteresting; in other cases, however, the present approach will be fruitful in the development of a new titration. *At any rate one should always remember that conclusions based on equilibrium potentials may be entirely erroneous* because the reactions involved may require large overvoltages. When an electrode reaction is suspected to occur irreversibly, the actual reactional potentials range can easily be determined from a polarization curve for the reaction thus studied. Therefore, the determination of such a polarization curve is a useful, indeed almost necessary, complement to the method of analyzing electrodes reaction which was applied in the present paper.

SUMMARY

By considering the equilibrium potentials for the various electrode reactions which may occur in a coulometric titration, it is possible in certain cases to shorten the experimental exploratory work involved in the development of a new titration. The titration of trivalent arsenic by generated bromine and of dichromate by generated monovalent copper are treated as examples. Possible consequences of the irreversibility of electrode processes are examined. An analysis of the stability of the various chloro-complexes of mono- and di-valent copper is made in connection with the study of coulometric titrations involving generated monovalent copper

RÉSUMÉ

L'étude des diagrammes potentiel-pH des substances utilisées dans un titrage coulométrique à courant constant réduit, dans certains cas, le travail d'exploration lors de l'établissement d'un nouveau titrage. Les titrages coulométriques de l'arsenic trivalent par le brome et du chrome hexavalent par le cuivre monovalent sont traités à titre d'exemple. Les conditions de stabilité des différents chloro-complexes du cuivre sont établies.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Beachtung der Gleichgewichts-Potentiale der verschiedenen Elektroden-Reaktionen, welche bei einer coulometrischen Titration auftreten können, ist es in gewissen Fällen möglich die experimentelle Vorarbeit, welche zur Entwicklung einer neuen Titration gehört, zu verkürzen. Die Titration von dreiwertigem Arsen mit gebildetem Brom und von Bichromat mit gebildetem einwertigen Kupfer werden als Beispiele behandelt. Mögliche Folgen der Irreversibilität von Elektrodenvorgängen werden geprüft. Im Zusammenhang mit der Untersuchung von coulometrischen Titrationen, in denen monovalentes Kupfer gebildet wird, wird die Stabilität der verschiedenen Chlorkomplexe von ein- und zweiwertigem Kupfer analysiert.

REFERENCES

[1] P. S. Farrington, and E. H. Swift, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 889.
[2] J. W. Sease, C. Nieman, and E. H. Swift, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 19 (1947) 197.
[3] R. J. Myers, and E. H. Swift, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1047.
[4] P. A. Shaffer, A. Briglio, and J. A. Brockman, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 1008.
[5] W. S. Wooster, P. S. Farrington, and E. H. Swift, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 1457.

[6] R. R. Austin, G. K. Turner, and L. E. Perdy, *Instruments,* 22 (1949) 588.

[7] W. N. Carson, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 1565.

[8] W. J. Ramsey, P. S. Farrington, and E. H. Swift, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 332.

[9] L. Szebelledy and Z. Somogyi, *Z. anal. Chem.*, 112 (1938) 313, 323, 332, 385, 391, 395, 400.

[10] J. Epstein, H. A. Sober, and S. D. Silver, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 19 (1947) 675.

[11] W. Oelsen and P. Göbbels, *Stahl u. Eisen*, 69 (1949) 33.

[12] D. J. Meier, R. J. Myers, and E. H. Swift, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2340.

[13] W. D. Cooke and N. H. Furman, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 896.

[14] D. D. DeFord, J. N. Pitts, and C. J. Johns, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, 36 (1950) 612.

[15] M. Pourbaix, *Thermodynamique des Solutions Aqueuses Diluées. Représentation Graphique du Rôle du pH et du Potentiel*, Meinema, Delft (1945). English translation by J. N. Agar, Longmans, Green and Co., Inc., New York (1949).

[16] P. Delahay, M. Pourbaix, and P. Van Rysselberghe, *J. Chem. Educ.*, 27 (1950) 683.

[17] H. J. Creighton, *Principles and Applications of Electrochemistry* 4th ed., vol. 1, pp. 250-251, John Wiley and Sons, Inc., New York (1943).

[18] W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, Prentice-Hall, New York (1948).

[19] S. Glasstone and A. Hickling, *Electrolytic Oxidation and Reduction*, p. 119, Van Nostrand Company Inc., New York (1936).

[20] G. Charlot, *Théorie et Méthode Nouvelles d'Analyse Qualitative*, p. 200, Masson, Paris (1949).

Received August 25th, 1951

APPLICATIONS OF AMPEROMETRIC TITRATIONS TO MICROANALYSIS*

by

THOMAS D. PARKS

Stanford Research Institute, Stanford, Calif. (U.S.A.)

INTRODUCTION

The principles and applications of amperometric titrations have been described by several investigators[1,2,3,4,5]. The main emphasis in these papers has been on the general use of amperometric titrations, with little or no emphasis on the microchemical aspects of the subject. This present paper, therefore, has been written to point out the utility of amperometric titrations in microanalysis and to give specific examples where their use results in better accuracy and precision, or in time saving. Because the field of titrations at the dropping mercury electrode has been much more thoroughly covered than titrations at a rotating platinum electrode, emphasis is given to the latter technique. Examples are given, however, of applications of the dropping mercury electrode to microanalysis with suggestions for extending the use of the method.

APPARATUS AND TECHNIQUE

The apparatus required for amperometric titrations is simple. A schematic diagram of a titration assembly is shown in Fig. 1. The essential parts of the apparatus include a source of potential which is variable, but which is maintained constant during a titration, a galvanometer to indicate the electrode current, and a sensitivity shunt to permit measurement of a wide range of electrode currents.

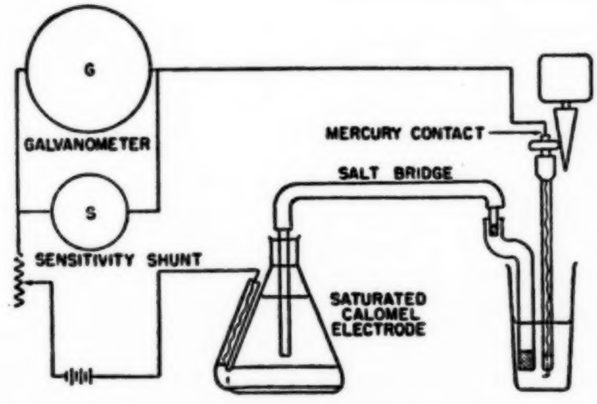


Fig. 1. Amperometric titration assembly for microanalysis

---

* Presented at the Seventy-fifth Anniversary meeting of the American Chemical Society, held in New York City, September 3-7, 1951.

The saturated calomel electrode shown in the figure is connected to the titration cell by means of an agar-salt bridge. This can be replaced by a variety of cell types, including a mercury pool electrode or an H-type cell commonly used in polarography[4]. The indicator electrode shown is a piece of platinum wire sealed into soft glass tubing but this could be replaced by a dropping mercury electrode. The connection between the rotating platinum electrode and the galvanometer must be made through a mercury pool. This is very important, and early attempts to use such an electrode met with failure when brush contacts were used[6]. Using standard equipment, the size of the titration cell can be varied from about 10 ml to a large vessel. The lead-in tube with a sintered glass plug is shown having an off-set for use with small titration vessels and the electrode is not bent at an angle for stirring, as is common. This general type of set-up has been used in the amperometric titrations which are latter described.

The apparatus for making titrations at a dropping mercury electrode is shown in Fig. 2. It differs from the cell for the rotating platinum electrode in that provision is made in the cell for the capillary electrode and for purging and stirring with nitrogen. Here, again, the reference electrode can be a pool of mercury, or some type of connection can be provided to a reference cell. The size of the vessel can be varied down to about 10 ml using conventional equipment, although cells have been designed which require only a few drops of solution for an amperometric titration.

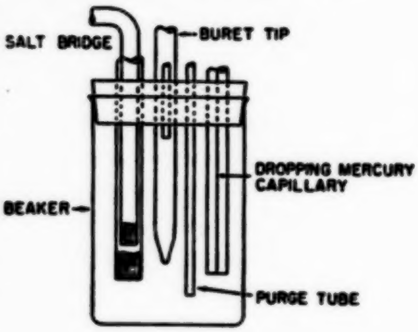


Fig. 2.
Amperometric cell for titrations at the dropping mercury electrode.

The technique used in performing amperometric titrations is essentially the same with either electrode. Using previous knowledge, a potential is applied to the cell of such a value that the reagent, the reactant, or both will yield a diffusion current. The current is recorded as reagent is added and the data are plotted as milliliters *vs.* current. A straight line is drawn through the points well before the bend in the curve and through the points well after the bend. Where the two lines intersect is taken as the end point.

Four of the most common types of amperometric titration graphs are shown in Fig. 3. These are obtained experimentally in an amperometric cell of the appropriate type when a fixed potential is applied to the electrode and the reagent is added to the cell. Graph 3a is taken for the determination of silver by titration with potassium iodide. At the beginning of the titration a large excess of silver is present in the solution and a high current is obtained. As potassium iodide solution is added, the amount of silver is reduced and the current is decreased. Finally, after all of the silver is precipitated, a plateau is reached which is commonly called the base line. It is common in practice to take only two or three points on the sloping portion of this curve and two points well after a steady plateau region has been reached. When a series of similar samples are being determined and the characteristics of the base line are known, one point is all that is required. In Fig. 3b the opposite titration is used to illustrate the typical case of a reactant in which a substance not yielding a diffusion current is titrated with one which does. As long as an excess of iodide ion is present in the solution no current is produced at the electrode and the base line reading is constant. As soon as an excess of silver is added, a current reading is obtained which is proportional to the amount of excess. This graph was obtained by plotting points before and after the end point. In the similar titration of chloride ion with silver nitrate, the slope of the base line is a little greater because of the greater solubility of silver chloride and silver iodide.

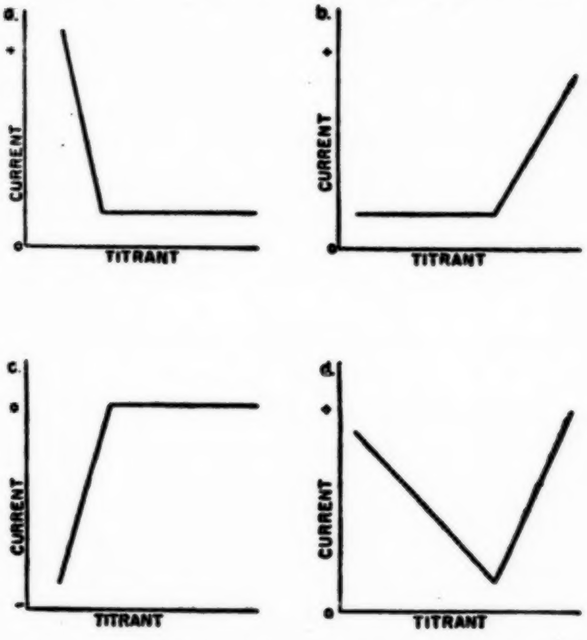


Fig. 3. Typical amperometric titration graphs: (a) silver with iodide, (b) iodide with silver, (c) ferrous with dichromate, (d) lead with dichromate

The titration of ferrous ion with dichromate solution is illustrated in Fig. 3c, where the current at the anode is the result of the oxidation of ferrous to ferric ion. This is diminished progressively as titrant is added and finally a zero current is produced. As in the previous example, the reverse of this titration could be shown to illustrate the anodic titration where a current was produced after the end point. The determination of lead with dichromate serves as an illustration for 3d, in which the excess lead in the solution produces a current which is decreased upon addition of dichromate ion. The addition of excess dichromate in turn produces its own current, resulting in the v-shaped titration graph as shown.

EXPERIMENTAL

Titrations using a dropping mercury electrode

The first amperometric titrations were made using a dropping mercury indicator electrode. They followed closely the development of the polarograph, and early applications were usually related to polarographic studies. It was realized that any time an ion was capable of oxidation or reduction within the range of the dropping mercury electrode the possibility existed for an amperometric titration. Often inorganic reactions were employed which were well established as methods of analysis but which had previously depended on some other means of end point detection. Several typical methods employing inorganic reagents are shown in Table I. KOLTHOFF AND PAN[7] found lead nitrate to be a suitable titrant for small amounts of sulfate ion. They used various amounts of ethyl alcohol to suppress the solubility of lead sulfate. This titration is particularly valuable for the determination of sulfate ion in the presence of organic materials such as sulfonates which cause high results if the usual barium sulfate precipitation is made. Oxalate and ferrocyanide were titrated with lead ion in a similar manner. The same authors found that small amounts of lead ion could be titrated accurately, precisely, and rapidly with dichromate or chromate. The titrations were carried out without an externally applied EMF, where only chromate reduces, or at an applied potential of —1.0 V, where both chromate and lead reduce. LANGER[8] titrated as little as 5 micrograms of fluoride ion with thorium nitrate. RIUS AND SERRANO[9] titrated arsenite with potassium bromate and claimed excellent results on small quantities of material.

By far the largest number of amperometric titrations using the dropping mercury electrode have involved recognized organic precipitating agents. A few of these are shown in Table II. These reagents are of particular interest to microchemists as they are widely used in gravimetric procedures. A recent innovation promises to make the general field even more interesting. KOLTHOFF AND JOHNSON[10] have just described the development of a "tailor-made" amperometric reagent. They introduced a *meta*-nitro substituent in phenylarsonic acid and used the modified reagent to titrate uranyl ion, thorium, zirconium, and stannic tin. This opens up a field of endeavor for microchemists since it should be possible to modify many organic reagents which are now used in gravimetric procedures by the introduction of a reducible group without affecting the specific character of the reagent.

TABLE I

MICRO AMPEROMETRIC TITRATIONS UTILIZING INORGANIC REAGENTS

Author	Determination of	Reagent Used	Reference
KOLTHOFF AND PAN	sulfate	lead	7
KOLTHOFF AND PAN	lead and barium	chromate	10
LANGER	fluoride	thorium	8
RIUS AND SERRANO	arsenic	bromate	9

TABLE II

MICRO AMPEROMETRIC TITRATIONS UTILIZING ORGANIC PRECIPITATING AGENTS

Author	Determination of	Reagent Used	Reference
KOLTHOFF AND LIBERTI	copper, ferric iron	cupferron	12
KOLTHOFF AND LANGER	cobalt	1-nitroso-2-naphthol	13
MUKHINA	magnesium, molybdenum, nickel,	dimethylglyoxime	14
STOCK	copper, zinc, cadmium	8-hydroxyquinoline	15
STOCK	copper, zinc	quinaldinic acid	16
KOLTHOFF AND JOHNSON	uranyl, thorium, zirconium, stannic tin	*m*-nitrophenyl-arsonic acid	10

STOCK[15,16] used small cells and titrated microgram and milligram quantities of copper, zinc, and cadmium with 8-hydroxyquinoline and copper and zinc with quinaldinic acid. He was able to titrate copper in the presence of cadmium but the other titrations were made on pure solutions. The well-known reagent for nickel, dimethylglyoxime, was employed by MUKHINA[14] for the amperometric titration of nickel as well as of magnesium and molybdenum. Cupferron has been used for the microdetermination of copper and ferric iron[12]. Cobalt has been determined by the use of 1-nitroso-2-naphthol[13].

Titrations using a rotating platinum electrode

One of the applications of amperometric titrations of most interest to microanalysis is the determination of halogens after combustion in a quartz tube[17]. The sample is weighed on a microbalance and burned in oxygen or air in the normal manner. Products of combustion are absorbed in a small amount of sodium carbonate solution and transferred to a titration vessel of appropriate size. When the compound being analyzed is known to contain chlorine and no bromine or iodine, the solution is made 0.5 *N* with nitric acid, a small amount of gelatine is added, and the titration is carried out at a rotating platinum electrode without externally applied EMF. Upon addition of silver nitrate no current is observed until all of the chloride ion has been precipitated. The end point is obtained by plotting the current readings for each volume reading of silver nitrate and drawing straight lines through those before and after the bend in the curve. If, for example, 7—10 mg of a compound containing from 5—25 % chlorine is being analyzed, 0.01 *N* silver nitrate is used to titrate the resulting halide. If the sample taken is limited to less than 5 mg, or if the amount of chlorine in the sample is low, 0.001 *N* or 0.0005 *N* silver nitrate is used. In Table III data are given for the titration of as little as 3.5 micrograms of chloride ion.

TABLE III

MICRODETERMINATION OF CHLORIDE ION
BY AMPEROMETRIC TITRATION WITH SILVER NITRATE

Cell Size ml	Titration Volume, ml	% Acetone	Normality $AgNO_3$	Chloride Ion, micrograms Taken	Found
20	10	60	0.001	141	139 139,140
20	10	70	0.001	70.6	70.9,70.9 70.3
20	10	70	0.001	35.1	35.8,35.8 35.8
10	5-6	80	0.0005	14.1	15.6,15.6 15.4
10	5-6	80	0.0005	3.51	6.74,4.97 4.79

Acetone or alcohol is added to the solution to suppress the solubility of silver chloride. Progressively more is added for the smaller amounts. The accuracy falls off below 35 micrograms of chloride, which corresponds to a titre of 1 ml of 0.001 *N* silver nitrate. However, the values for the lower amounts are still useful for estimations.

Organic compounds containing bromine as the only halogen are analyzed in a similar manner to chloro compounds. Because of the low solubility of silver bromide, satisfactory amperometric titrations can be made with 10^{-5} *N* silver nitrate. In Table IV data are given for analyses in which less than 1 microgram of bromide ion was titrated. This titration requires about 1 ml of 10^{-5} *N* reagent. If both chlorine and bromine are to be determined on the same compound, it is better to use a potentiometric titration on a micro scale[17].

TABLE IV

MICRODETERMINATION OF BROMIDE ION
BY AMPEROMETRIC TITRATION WITH SILVER NITRATE

Cell Size ml	Titration Volume, ml	% Acetone	Normality $AgNO_3$	Bromide Ion, micrograms Taken	Found
20	10	—	0.01	799	794, 806, 806
20	10	—	0.001	79.9	81.5, 82.0, 82.0
20	10	—	0.0005	32.0	32.8, 33.2, 32.0
20	10	50	0.0001	8.0	8.4, 8.2, 8.2
20	5-10	50	0.00001	3.2	3.1, 3.1
20	5-10	50	0.00001	0.80	0.80, 0.76

The determination of small amounts of iodide ion can be carried out in the presence of a considerable excess of chloride and bromide ions if ammonium hydroxide is present in the solution[18]. Under these conditions only silver iodide precipitates so only the iodide ion concentration changes. The data in Table V were obtained by titrating iodide ion with silver nitrate in ammoniacal solution. Although silver iodide is more insoluble than silver bromide, the recovery values for the lower microgram range were not quite as good as for the bromide determination.

TABLE V

MICRODETERMINATION OF IODIDE ION
BY AMPEROMETRIC TITRATION WITH SILVER NITRATE

Cell Size ml	Titration Volume, ml	% Acetone	Normality $AgNO_3$	Iodide Ion, micrograms Taken	Found
20	10	—	0.01	534	533, 531, 544
20	10	—	0.0005	53.4	51.4, 51.8
20	10	40	0.0001	13.4	12.4, 12.5, 12.7
20	5-10	50	0.00005	5.34	5.33, 4.69
20	5-10	50	0.00005	1.33	1.14, 1.14

Amperometric titrations with silver nitrate have been used for the microdetermination of several ions other than the halides. Small amounts of cyanide ion[19] have been determined in effluent gases after absorption in alkaline solution. The titration is carried out in ammoniacal solution to prevent interference from chloride ion. KOLTHOFF AND HARRIS[20] described the amperometric titration of dodecyl mercaptan with silver nitrate as a means of determining the residual modifier in the styrene-butadiene polymerization solution. They demonstrated that the method was rapid and accurate for amounts of mercaptan in the micro range. The titration of sulfide ion with silver has been used in the microdetermination of sulfur in organic compounds[21]. Milligram amounts of organic compounds were reduced in a stream of hydrogen in a quartz tube using a platinized silica catalyst. The hydrogen sulfide produced was absorbed either in a solution containing ammonium acetate and ammonium hydroxide and titrated directly with silver nitrate or it was absorbed in an excess of silver nitrate and back titrated with standard potassium iodide. Both methods gave comparable results, but the direct titration is preferred because of simplicity. Representative data are given in Table VI for a number of microsulfur determinations made in this manner.

The determination of small amounts of silver in lubricating oils can be carried out much more rapidly by amperometric titration than by gravimetric methods[22]. In fact, after the original preparation of the sample, which is the same for either

TABLE VI

RECOVERY OF SULFUR FROM NON-VOLATILE ORGANIC MATERIALS BY THE HYDROGENATION METHOD

Substance	Sulfur, % weight	
	Present	Found
Cystine	26.69[a]	26.69 26.52 26.75
p-Toluenesulfonylamide	17.83[b]	18.80 18.66
Floyd's Base	10.00[b]	10.04 10.00 9.95
Octadecene Polysulfone	9.40[c]	9.39 9.52
Sulfonated 1-Hexadecene	10.30[c]	10.23 10.23

a. National Bureau of Standards sample 143
b. Sulfur content determined by numerous combustion analyses
c. Sulfur content determined by microcombustion methods

method, the gravimetric procedure requires three hours for completion compared with 10 minutes for the amperometric method. In order to simulate silver added to oils from alloy bearings, milligram amounts of silver metal were added to duplicate 10 g samples of two doped lubricating oils as indicated in Table VII. The oils were burned in platinum dishes and the ash was leached with ammonium hydroxide and filtered. The silver in the filtrate was titrated with standard potassium iodide solution without further treatment. The ammonia served to eliminate possible interference of chloride and bromide ions. This determination can be carried out in the presence of an excess of many other elements.

TABLE VII

DETERMINATION OF SILVER IN LUBRICATING OIL CONTAINING A VARIETY OF ELEMENTS BY AMPEROMETRIC TITRATION WITH POTASSIUM IODIDE

Sample	Silver Added, mg	Silver Found, mg
21-A	2.18	2.19, 2.15
23-A	2.18	2.16, 2.20

Major inorganic constituents (0.2 to 1.0 %)

21-A. Barium, calcium, chlorine, iron, lead, phosphorus, and sulfur.

23-A. Barium, calcium, chlorine, lead, magnesium, phosphorus, sodium, sulfur, tin, and zinc.

Minor inorganic constituents (< 0.1 %)

21-A. Copper and zinc.

23-A. Aluminum, cadmium, copper, iron, potassium, and silicon.

All of the determinations described thus far involve the use of an indicating cathode, that is, the current-producing reaction has been one of reduction. It is possible also to utilize an indicating anode where the current-producing reaction is one of oxidation. For these the dropping mercury electrode is generally unsuitable, but the rotating platinum electrode is quite satisfactory with applied potentials of + 1.1 volts. KOLTHOFF AND MAY[23] titrated very dilute solutions of dichromate ion with ferrous sulfate, using a rotating platinum anode at + 1.0 volts. The reverse titration has been used for the microdetermination of iron. After bringing a sample into solution, it is passed through a silver reductor and the resulting solution titrated with potassium dichromate. Data are given in Table VIII for the titration of known amounts of iron. Better accuracy could probably be obtained in the lower range by using ceric sulfate instead of potassium dichromate.

TABLE VIII

TITRATION OF KNOWN AMOUNTS OF IRON WITH STANDARD POTASSIUM DICHROMATE OF VARIOUS STRENGTHS

Dichromate Normality	Volume, ml	Ferrous Ion, mg Taken	Ferrous Ion, mg Found
0.0102	50	2.01	1.99, 2.01
0.0102	50	0.502	0.502, 0.502
0.001	30	0.201	0.201, 0.200
0.001	30	0.050	0.0495, 0.0495
0.0001	30	0.020	0.020, 0.020
0.0001	30	0.005	0.0045, 0.0038

When copper and iron are to be determined on the same sample, the solution is passed through a silver reductor to give ferrous and cuprous ions. One aliquot of the solution is received under ferric alum and titrated with dichromate solution at a rotating platinum anode to measure the total iron and copper in the sample; another aliquot is purged with air to oxidize the cuprous ion preferentially and the ferrous ion is titrated as before, with the copper being calculated by difference. The best accuracy is obtained when the ratio of one to the other is within the limits of 1 to 10. Data are given in Table IX for the determination of copper and iron in mixtures. The method has been shown to be directly applicable without difficulty to the analysis of oils which contain barium, cadmium, zinc, calcium, chlorine, lead, phosphorus, silicon, magnesium, tin, aluminum, sodium, cobalt, and nickel.

TABLE IX

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF COPPER AND IRON AFTER REDUCTION WITH SILVER REDUCTOR IN 0.5 N HYDROCHLORIC ACID SOLUTION

Experiment	Copper, mg Taken	Copper, mg Found	Iron, mg Taken	Iron, mg Found
1	3.03	2.99	2.72	2.73, 2.74
2*	3.03	3.03, 3.00	2.72	2.75, 2.73

* Contained also 3 mg each of cobalt, nickel, zinc, aluminum, magnesium, and tin.

Vanadium is determined in a manner similar to that used for chromium by titration with ferrous ion. In this case, however, the reduction of vanadate ion to vanadyl ion involves the addition of only one electron[24]. Difficulty in the use of 0.001 N ferrous solution in the titration is overcome by freshly standardizing it against dichromate by titration at the rotating platinum electrode. Data are given in Table X for the determination of as little as 5 micrograms of vanadium. When chromium and vanadium are determined on the same sample, both are oxidized in solution by treatment with fuming perchloric acid and potassium permanganate. After cooling and dilution, the solution is titrated with ferrous ion to obtain the total chromium and vanadium. Without turning off the stirring electrode in the cell, potassium permanganate solution is added to reoxidize the vanadium selectively. After the excess permanganate is removed by treatment with sodium azide, the amount of vanadium present is obtained by titration with ferrous ion. Although the data in Table XI were obtained using known amounts of chromium and vanadium, the method has been applied successfully to oils, residuum, and alloy steels.

TABLE X

ANALYSIS OF SOLUTIONS CONTAINING KNOWN AMOUNTS OF VANADIUM

Vanadium, mg Present	Vanadium, mg Found	Approximate Normality of Titrant (Fe^{+2})
4.90	4.93	0.01
4.90	4.97	0.01
1.96	1.98	0.01
0.490	0.494	0.01
0.098	0.100	0.001
0.010	0.011	0.001
0.005	0.007	0.001
0.000	0.002	0.001
0.000	0.003	0.001

TABLE XI

ANALYSIS OF SOLUTIONS CONTAINING KNOWN AMOUNTS OF CHROMIUM AND VANADIUM

Chromium, mg		Vanadium, mg		Approximate Normality of Titrant (Fe^{+2})
Present	Found	Present	Found	
4.96	4.92	4.90	4.96	0.1, 0.01
4.96	4.97	0.490	0.491	0.1, 0.01
4.96	4.93	0.490	0.460	0.1, 0.01
4.96	4.94	0.000	0.000	0.1
0.000	-0.010	4.90	4.94	0.01

Approximately one-half hour is required to complete the analysis after bringing the sample into solution. Several of the samples which were analyzed yielded milky solutions which would have seriously handicapped an indicator titration, but caused no difficulty in the amperometric method. It should be noted also that the method eliminates indicator corrections which are possible sources of error, especially when dilute solutions are employed.

It is difficult to obtain a satisfactory microdetermination of lead by precipitation as the sulfate when calcium is present. Acetate extractions have been used, but these are time-consuming and often yield low results. An amperometric determination of lead is made following precipitation as lead chromate[22]. The apparatus used for precipitation, filtration, and solution of the lead chromate is similar to that of GORDON AND BURDETT[25] and permits all of these operations to be carried out in the vessel that is used for the titration. The chromate ion associated with the lead is titrated with ferrous ion as described above. The data in Table XII show satisfactory recovery of small amounts of lead from solutions containing appreciable quantities of calcium and also from calcium-free solutions.

TABLE XII

RECOVERY OF LEAD FROM INORGANIC LEAD SOLUTIONS CONTAINING CALCIUM IONS BY THE INDIRECT AMPEROMETRIC TITRATION METHOD

Calcium, mg	Lead, mg Added	Lead, mg Found
2.0	4.25	4.26, 4.26
1.0	2.13	2.12
0.4	0.85	0.82, 0.83
0.2	0.425	0.406
0.1	0.213	0.210
—	0.0425	0.0423
—	0.0258	0.0227
—	0.008	0.007

References p. 566.

DISCUSSION

The general advantages of the use of electrometric end points in the determination of microquantities of material have been recognized by many investigators[26,6,3]. Generally the methods which have been developed have been reduced scale adaptations of techniques originally used for macro analysis. This is true of potentiometric, conductometric, and deposition methods, where recent work has emphasized the development of special apparatus to accommodate small volumes of solutions for analysis in the micro range [15,16]. Polarographic methods and the closely related amperometric titrations, however, are inherently suitable to microchemical work. Dilute solutions are necessary for the proper application of either technique. Amperometric titrations normally depend on well known reactions which could be carried out in some other manner. They are chosen for a particular analysis because it is feasible to utilize the end point which is obtained at a dropping mercury or rotating platinum electrode.

The use of amperometric titrations in microanalysis should be considered as an additional tool for the microchemist and not as a replacement for all of the methods now used. In some instances an amperometric titration will be preferred because of its rapidity compared with a gravimetric procedure. In other cases it will be used because of its sensitivity and, in still others, it may be chosen because of its accuracy and reproducibility. It is the purpose of this paper to emphasize the utility of amperometric titrations, to give examples and data for the analysis of a variety of substances, and to suggest further applications in microchemistry.

In addition to the advantages which are common to all electrometric methods, such as elimination of visual end points, titrations in colored solutions, elimination of indicator corrections, etc., the following additional characteristics of amperometric titrations which make them suitable for microanalysis should be pointed out.

1. *The titrations are sensitive.* Dilute solutions can be titrated with a high degree of accuracy. It is quite common to use 0.001 *N* solutions for titrating and data are later presented for titrations using 10^{-4} and 10^{-5} *N* solutions.

2. *The titrations are acurate.* Results within 1% of the truth are commonly obtained when making determinations in the milligram range.

3. *The titrations are rapid.* Only two readings are necessary before the end point and two after the end point. An amperometric titration at a dropping mercury electrode requires about 20 minutes and at a rotating platinum electrode often less than 5 minutes. In addition, many time-consuming manipulations, such as filtration, drying, and weighing, are eliminated in the preparation of the sample.

4. *Foreign electrolytes do not interfere.* An excess of supporting electrolyte is always necessary for proper control of diffusion current. If an excess is not

present, it must be added. Substances which would interfere in other types of analysis can be used to aid an amperometric titration.

5. *Precipitation reactions can be used even when the solubility is relatively great.* This is because the end point is obtained by extrapolation from the regions where either reactant or reagent is in large excess.

6. *Substances which are not polarographically active can be determined.* A reagent which yields a current can be used as titrant.

7. *The temperature does not have to be known.* The temperature is maintained fairly constant during the titration, but each titration is an independent operation.

8. *A variety of reactions can be employed.* The substance yielding a diffusion current can enter into precipitation reactions, oxidation-reduction reactions, complex formation reactions, or a combination of these.

SUMMARY

Examples are given of several different types of amperometric titrations, including the use of inorganic and organic reagents at the dropping mercury electrode and of cathodic and anodic titrations at the rotating platinum electrode. Oxidation-reduction reactions, precipitation reactions, and complex-formation reactions are illustrated. The general utility of the amperometric technique in microanalysis is emphasized by showing the sensitivity, accuracy, and speed which is obtainable. Several methods are presented which are of immediate interest to most chemical laboratories, including the end determination for halogens in organic compounds, sulfur in organic compounds, and many inorganic ions.

RÉSUMÉ

L'auteur décrit des exemples de titrations ampérométriques, à l'électrode à gouttes de mercure, ainsi qu'à l'électrode rotative de platine, pour les titrations cathodiques et anodiques en utilisant des réactifs organiques et inorganiques. Sont décrites également certaines réactions d'oxydo-réduction, de précipitation et de formation de complexes.

La technique ampérométrique en microanalyse est importante, du fait de la sensibilité, de la précision et de la rapidité qu'il est possible d'atteindre par cette méthode.

Les méthodes décrites sont d'un intérêt immédiat pour la plupart des laboratoires de chimie. Elles comprennent la détermination finale des halogènes, du soufre dans des composés organiques, ainsi que d'autres ions inorganiques.

ZUSAMMENFASSUNG

Beispiele für verschiedene Arten von amperometrischen Titrationen, mit Inbegriff der Anwendung von anorganischen und organischen Reagentien an der Quecksilbertropf-Elektrode und von kathodischen und anodischen Titrationen an der rotierenden Platinelektrode, werden angeführt. Oxydo-Reduktions-Reaktionen, Präzipitations-Reaktionen und Komplexbildungs-Reaktionen werden beschrieben. Es wird betont, dass die amperometrische Methode auf Grund ihrer Empfindlichkeit, Genauigkeit und Raschheit für die Mikroanalyse von allgemeiner Bedeutung ist. Verschiedene Methoden werden beschrieben, welche für die meisten chemischen Laboratorien von direktem Interesse sind, unter anderen die Endbestimmung von Halogenen in organischen Verbindungen, von Schwefel in organischen Verbindungen und von vielen anorganische Ionen.

References p. 566.

REFERENCES

[1] H. A. Laitinen, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 66.

[2] I. M. Kolthoff, *Trans. Electrochem. Soc.*, 78 (1940) 191.

[3] I. M. Kolthoff and H. A. Laitinen, *pH and Electro Titrations*, New York, 1941.

[4] I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *Polarography*, New York, 1941.

[5] J. T. Stock, *Analyst*, 72 (1947) 291.

[6] J. Heyrovsky, *Polarographie*, Vienna, 1941.

[7] I. M. Kolthoff and Y. D. Pan, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 3332.

[8] A. Langer, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12 (1940) 511.

[9] A. Rius and F. Vale Serrano, *Anales real soc. espan. fis. y quim.*, 45B (1949) 501.

[10] I. M. Kolthoff and R. A. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, 98 (1951) 138.

[11] I. M. Kolthoff and Y. D. Pan, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 3402.

[12] I. M. Kolthoff and A. Liberti, *Analyst*, 74 (1949) 635.

[13] I. M. Kolthoff and A. Langer, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 3172.

[14] Z. S. Mukhina, *Zavodskaya Lab.*, 14 (1948) 1194.

[15] J. T. Stock, *Metallurgia*, 40 (1949) 179.

[16] J. T. Stock, *J. Chem. Soc.*, 1949, 1793-97.

[17] T. D. Parks and L. Lykken, *Petroleum Refiner*, 29 (1950) 85.

[18] H. A. Laitinen, W. P. Jennings and T. D. Parks, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 355.

[19] H. A. Laitinen, W. P. Jennings and T. D. Parks, *Ibid.*, 18 (1946) 574.

[20] I. M. Kolthoff and W. E. Harris, *Ibid.*, 18 (1946) 161.

[21] K. A. Hansen, T. D. Parks and L. Lykken, *Symposium on Microchemistry in the Petroleum Industry*, 115th Meeting of American Chemical Society, San Francisco, Calif. March 27, 1949.

[22] T. D. Parks and L. Lykken, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 1444.

[23] I. M. Kolthoff and D. R. May, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 208.

[24] T. D. Parks and E. J. Agazzi, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 1179.

[25] B. E. Gordon and R. A. Burdett, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 137.

[26] A. A. Benedetti-Pichler, *Microtechniques of Inorganic Analysis*, New York, 1942.

Received November 12th, 1951

THE CONSTRUCTION AND TESTING OF A MacALEAVY TYPE POLAROGRAPH

by

G. F. REYNOLDS

Chemical Inspectorate, Ministry of Supply, Royal Arsenal, London (England)

I. INTRODUCTION

In the specification of a British Patent granted to C. MacAleavy[1] a polarographic apparatus is described embodying the principle of superimposition of a small alternating voltage on the steady voltage applied to the polarographic cell. A similar principle is applied in a British patent granted to G. W. Sample[2], in the specification of which certain theoretical considerations are given. This principle, which has also been discussed by Breyer and Gutman[3], is not yet widely applied in polarography but it appears to offer certain advantages for routine work and the present investigation was undertaken to ascertain in detail the applicability of an apparatus of the type in question to routine polarographic analysis.

The circuit of the actual MacAleavy apparatus was not found to be entirely satisfactory, for reasons given below, and has been modified accordingly.

II. PRINCIPLE OF THE APPARATUS

The principle of the "MacAleavy" type of instrument is as follows. A variable steady voltage is applied to the polarographic cell, as in the usual type of instruments, but, in addition, a small alternating voltage, having a carefully controlled frequency and amplitude, is superimposed upon it. The alternating component only of the current through the polarographic cell is amplified, rectified and measured on a microammeter.

When reducible ions are present in the solution being polarographed, a graph of the mean applied voltage against the resulting rectified alternating current gives a curve having sharp peaks as shown in Fig. 1. The significance of these peaks is apparent from the following considerations.

The electrolytic process at a reversible polarographic micro-electrode is governed by the following equation :

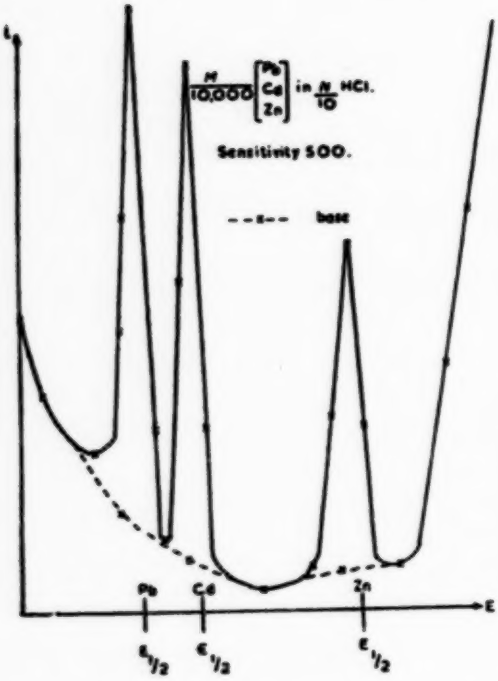


Fig. 1. Mean applied voltage *vs.* resulting rectified alternating current.

Crown Copyright Reserved

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1$$

where

E = Applied potential
$E_{\frac{1}{2}}$ = Half-wave potential
F = Faraday constant
i = Current flowing through the cell at voltage E
i_d = Maximum diffusion current

The D.C. resistance, r, of the polarographic cell at any value of applied potential, E, is given by $r = E/i$. Assuming that the alternating voltage V is negligible compared with E, the impedance, r^1, to the alternating current through the cell is given by:

$$r^1 = \frac{dE}{di} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2$$

Differentiating equation (1)

$$\frac{dE}{di} = -\frac{RT}{nFi} \frac{i_d}{(i_d - i)} = r^1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 3$$

the negative sign indicating that the cathode is being considered. The sign can, without ambiguity, be omitted from what follows.

As V, the alternating voltage, is constant, the alternating current I is thus at a maximum when r^1 is a minimum, which is the case when:

$$\frac{d}{di}\left(\frac{RT}{nF} \frac{i_d}{(i_d - i)\, i}\right) = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4$$

On differentiating equation 4 we have r^1 a minimum when:

$$\frac{RT}{nF} \frac{2i - i_d}{i^2 (i_d - i)^2} = 0$$

i.e., I is a maximum when:

$$i = \frac{i}{2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 5$$

Substituting this value for i in equation 1 we obtain:

$$E(I \max) = E_{\frac{1}{2}}$$

References p. 575.

i.e., the applied potential corresponding to the maximum alternating current is actually equal to the half-wave potential, $E\frac{1}{2}$, of the ion being reduced. Substituting in equation 3 the value for i given by equation 5 we obtain:

$$r^1_{(\min)} = \frac{RT}{nF}\,\frac{4}{i_d} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 6$$

which under normal polarographic conditions becomes:

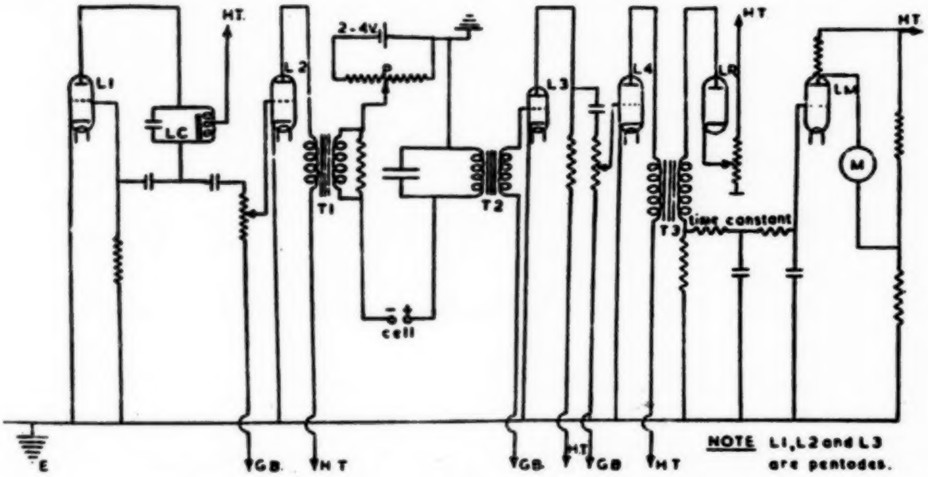
$$\frac{1}{r^1_{\min}} = \text{constant} \times i_d \propto I_{(\max)}$$

i.e., the height of the peak is dependent only upon the maximum diffusion current and is thus proportional to the concentration of the ion being reduced.

It is important to note that the above conclusions will not hold exactly in practice as the assumption has been made that only resistive impedances are involved, and the capacity of the cell and the capacity of the Helmholtz double layer around the dropping electrode can be neglected. Equation 6 will thus only be strictly valid for solutions of such concentrations that the current flowing is large enough to render capacity effects negligible.

III. CIRCUIT DETAILS AND METHOD OF OPERATION

The circuit employed by MACALEAVY is shown in Fig. 2. It consisted of an L.C. tuned oscillator and power amplifier, the output from which was injected into the cell circuit via transformer, T_1, in series with a steady potential, derived from the potentiometer P. The primary of a second transformer, T_2, was also connected in series with the cell so that an alternating voltage, dependent upon



NOTE L1, L2 and L3 are pentodes.

Fig. 2. Original circuit MACALEAVY polarograph

the alternating current flowing in the cell, appeared across its secondary. This alternating potential was amplified by a two stage valve amplifier and applied via a transformer, T_3, to a conventional half-wave rectifier and smoothing circuit. The resulting steady voltage was measured by means of a bridge type valve voltmeter.

From a consideration of the relatively high capacitative contribution to the impedance of the polarographic cell it is clearly desirable to reduce the frequency of the alternating voltage to as low a value as is consistent with convenience in rectification and smoothing. This results in the maximum differentiation between the alternating current passing at the half-wave potential and the alternating current at higher and lower potentials.

Since a tunable oscillator was required to enable variation of the sensitivity of the instrument with oscillator frequency to be examined, a design employing R.C. tuning elements was decided upon. This use of low frequency alternating currents made it desirable to eliminate the transformers in the original circuit, since to obtain adequate performance at the lowest frequencies contemplated specially designed components would have been necessary. As an alternative, therefore, it was decided to employ a cathode follower to inject the alternating potential into the cell circuit and to correct for the small steady voltage thus introduced. Also, in place of T_2, in the MacAleavy circuit a switched resistive load was employed in the cell circuit, the alternating potentials developed across it being passed to the amplifier via an R.C. coupling of large time constant.

The resulting modified circuit is shown in Fig. 3 and is further explained in the following.

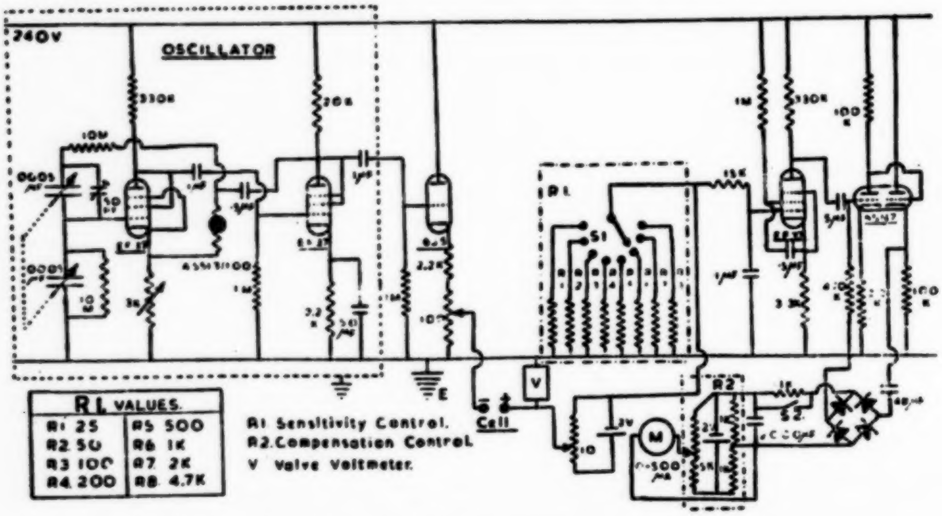


Fig. 3. Modified circuit MacAleavy polarograph

Crown Copyright Reserved

References p. 575.

1. *The oscillator*

This is a conventional Wien bridge circuit, designed for operation within the band 17-90 c.p.s. A thermistor is used in the degenerative feedback loop in order to maintain constancy of amplitude and good wave form over the frequency range.

2. *The cell circuit*

The available range of alternating potential which may be applied to the cell via a variable tapping on the load of the cathode follower is 0-50 mv. The mean voltage is applied to the cell by means of a manually operated potentiometer and measured by the simple valve voltmeter *V*. As it was desired to incorporate this type of valve voltmeter in the chassis of the apparatus it was obviously undesirable to connect the voltmeter across the terminals of the cell, since neither of these terminals would be at chassis potential. Instead it was connected between one terminal of the cell and earth as shown in the diagram. This arrangement introduces a small error in the reading of D.C. voltage, proportional to the setting of the oscillator input potentiometer. However, as the resistance of the input potentiometer is very small in comparison with that of the polarographic cell the error introduced is of little significance.

It should be noted that these difficulties could be avoided by employing a differential valve voltmeter instead of the simple type used.

3. *The amplifier and meter circuits*

The alternating current flowing through the cell is passed through the grid leak resistor (R_1), the value of which is variable and employed as a sensitivity control. A proportional voltage builds up thereon, which is amplified in two stages, fed to a cathode follower, rectified in the bridge rectifier and measured by means of the microammeter *M*. The second stage of the amplifier and the cathode follow comprise the two parts of a double triode 6 S N 7. The second stage of the amplification was made necessary because R_1 had to be kept small (so as not to be a significant fraction of the resistance of the polarographic cell).

A 2000 microfarad condenser was incorporated in the meter circuit for damping purposes. As this was found to be insufficient a 1000 ohm resistor was also included despite the loss of sensitivity occasioned. The switch S_2 was included in the circuit so that sensitivity might be regained at the expense of damping for the qualitative location of peaks. Damping was further improved by employing a dropping mercury electrode having a drop time of about one second.

At high sensitivities it was found that there was a steady residual current through the meter, which produced an undesired deflection and made a reading of the full peak height difficult to obtain. This was overcome by introducing a potentiometer network (Compensation Control R2) with separate battery, immediately before the meter in the circuit. By this means a potential could be applied to the meter to cancel out the "background" deflection and make the whole scale available for the peak reading.

4. *Method of operation*

The sensitivity control (R_1) is set to a suitable value and the potentiometer control is rotated until the voltage applied to the cathode is less than that of the half-wave potential of the ion to be determined. The applied voltage is slowly increased and a graph of applied voltage against the current readings on the microammeter is plotted, taking care to obtain sufficient readings in the region of the half-wave potential in order that the peak is not missed. A typical graph is shown in Fig. 1.

If desired, a blank determination may be made and plotted on the same graph so that the foot of the peak may be more accurately fixed. For subsequent determination of similar solutions a complete graph is unnecessary, it being sufficient to take only the readings necessary to ascertain the positions of the top and base of the peak.

In some cases it is necessary to produce a calibration curve of peak height against concentration, since the relationship is not linear, especially at high sensitivities.

IV. EXPERIMENTAL

1. *Most suitable oscillator frequency*

In the course of preliminary trials of the apparatus experiments were carried out with the object of finding the most suitable oscillator frequency. It was found, as anticipated, that the lower frequencies were much more satisfactory and so the oscillator was set at its lowest value (17 c.p.s.). Fair results were also obtained using the instrument in the 50 c.p.s. region, although the relationship between peak height and concentration was then not so linear. Thus it appears that, by sacrificing some accuracy it should be possible to dispense with an oscillator and use a signal from a stabilized 50 c.p.s. mains supply via a step-down transformer. This arrangement was suggested by MacAleavy in an unpublished communication, but did not give good results in an instrument built to his design. Results obtained by using a frequency of 200 c.p.s., as suggested in MacAleavy's patent specification, were poor.

2. *Applicability*

In order to ascertain the slopes of waves obtained with various metals a number of determinations were made. A study was also made of the curves obtained when more than one reducible ionic species was present in solution. Among the metals used in this work were antimony, bismuth, cadmium, copper, lead, manganese, nickel, tin, uranium and zinc.

It was found that the peaks obtained were sharp and reproducible in height. In all cases, however, a "false" peak appeared at zero volts applied potential; it was observed both with solutions containing reducible ions and with the base solution alone, and is evidently inherent in the instrument. This "false" peak did not interfere with the peaks produced by metals reducing near zero volts. In a number of cases it was necessary to run a blank determination in order to discover the point from which to measure a peak height, as in the region of zero applied volts the base solution curve was not parallel to the voltage axis but had a negative slope. Fig. 1 shows a typical current voltage curve obtained with a solution of lead, cadmium and zinc in $0.1N$ hydrochloric acid. The corresponding base solution curve is shown by the broken line. The descending limb of a false peak comprises the extreme left of the curve.

Solutions containing up to four metals were examined and it was found that their determination was easy provided that the ions reduced to give well-shaped waves when using the normal polarograph and that their half wave potentials were separated by at least 0.2 volt. In addition, satisfactory results could, in most cases, be obtained when the half-wave potentials were separated by as little as 0.1 volt, provided that the concentrations of the two reducible ions were about equal.

3. *Calibration of the apparatus*

A large number of determinations was made using standard solutions of cadmium in $0.1N$ hydrochloric acid in order to obtain information about the limit

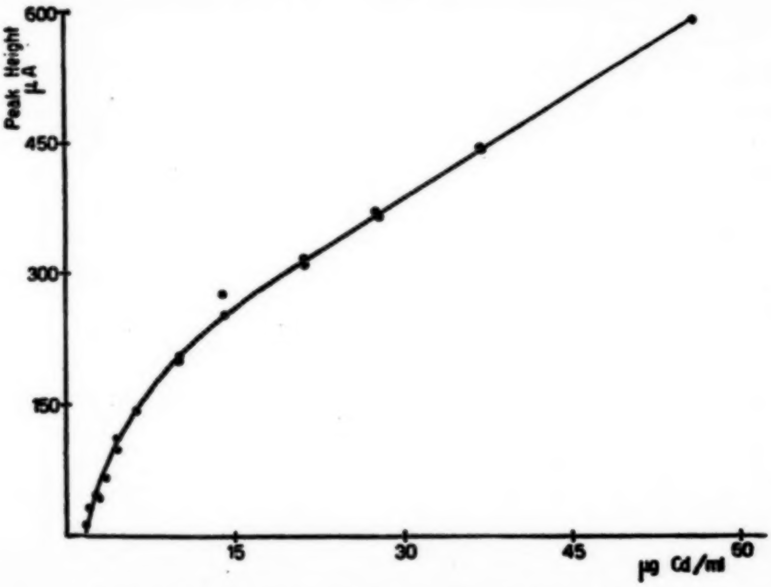


Fig. 4. Calibration curve, cadmium in $0.1\ N$ HCl

Crown Copyright Reserved

References p. 575.

of detection and the variation of peak height with concentration. The results, as shown in Fig. 4 (where the instrument scale readings in microamps have, for purposes of comparison, been adjusted to a single sensitivity value) indicated that there is a linear peak height concentration relationship between the concentrations of about 10^{-2} and 10^{-4} M cadmium. At concentrations below 10^{-4} M the relationship shows marked curvature. In very dilute solutions the potential of the peaks was found to shift by a small amount as the concentration was altered. This shift, however, would not be serious in routine analysis. By suitable choice of sensitivity setting the current could be read to the nearest 2-3 microamps.

The limit of detection was found to be about 10^{-5} M. Below this, the damping of the meter was not satisfactory and the amount of compensating current necessary was very large. Also the calibration curve in this area was of such curvature that accuracy was seriously impaired. No attempt was made to find the maximum concentrations that could be determined, but results indicated that no difficulty would be encountered with any solutions capable of being analysed by the ordinary polarograph.

V. DISCUSSION

The MacAleavy type polarograph has been shown to be a useful instrument for routine analytical work. It is easy to operate and is capable of giving accurate results. The instrument is more rapid to use than is the conventional type of polarograph but suffers from the drawback that calibration and base solution curves must be plotted. This would not be a very serious disadvantage, however, if the instrument were employed on the routine analysis of large numbers of samples of approximately the same composition.

The instrument has the further disadvantages that it is not so sensitive as the normal types of polarograph and the applied voltage is limited to values between 0 and 1.8 volts, the most satisfactory range being 0.3 to 1.5 volts. In view of the more satisfactory nature of the results obtained at the lower oscillator frequencies, it would be of interest to carry out experiments using still lower frequencies (5 c.p.s.). It is likely that this would extend the applicability and enhance the sensitivity of the instrument.

As was expected from the theoretical considerations variations of peak potential and deviations from the linear peak height concentration relationship were experienced at low concentrations and with metals such as nickel which do not reduce reversibly at the dropping mercury electrode.

Other important features of the MacAleavy type polarograph are its simplicity and absence of expensive components. The latter enables it to be constructed for only about one tenth of the price of a polarograph of the normal type.

References p. 575.

ACKNOWLEDGEMENTS

Acknowledgement is made to the Chief Scientist, British Ministry of Supply for permission to publish this paper. The author wishes to thank Mr. H. M. DAVIS for advice concerning the design of the electronic circuit and Mr. R. HALLETT for building the instrument and carrying out the initial tests.

Crown copyright is reserved in respect of figures 1, 3 and 4, which are published by permission of the controller, H. M. Stationery Office.

SUMMARY

This paper describes a polarograph employing an alternating voltage superimposed on the potential applied to the polarographic cell. Details of the circuit employed and the method of operation are given and the instrument is compared with that patented by C. MACALEAVY from which it was developed.

RÉSUMÉ

L'auteur décrit un polarographe, utilisant un voltage alternatif ajouté au potentiel de la cuve. La description du circuit est donnée et la méthode est décrite, l'appareil est comparé à celui de C. MACALEAVY.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein Polarograph wird beschrieben, in welchem ausser des Potentials noch eine Wechselspannung an die polarographische Zelle angelegt wird. Einzelheiten des Schemas und der Handhabung dieses Apparates werden beschrieben. Das Instrument wird mit demjenigen von C. MACALEAVY verglichen aus dem es entwickelt wurde.

REFERENCES

[1] C. MACALEAVY, British Patent Specification No. 613,133.
[2] G. W. SAMPLE, British Patent Specification No. 599,409.
[3] B. BREYER AND F. GUTMAN, *Australian Engr*, February 1946, 51-3.
[4] I. M. KOLTHOFF AND J. J. LINGANE, *Polarography*, 1946, p. 142.

Received November 23rd, 1951

COMMUNICATION

INTERNATIONAL CONGRESS ON ANALYTICAL CHEMISTRY, 1952

Arrangements for the forthcoming International Congress on Analytical Chemistry are now practically complete.

The Congress will be held under the patronage of the International Union of Pure and Applied Chemistry and will meet at Oxford, during the period of the 4-9th September, 1952.

The President of the Congress is

Sir **Robert Robinson**, O.M., D. Sc., F. R. S., and

Sir **Wallace Akers**, C. B. E., D. Sc., F. R. I. C. is Vice President.

Meetings of the Board and Commissions of Section V, the Analytical Chemistry Section, of the International Union of Pure and Applied Chemistry, will probably take place on the 3rd and 10th September.

Congress Lectures

Three main Congress lectures will be given by:

Professor Dr. C. J. **van Nieuwenburg**, Professor of Chemistry at the Technical University of Delft, Holland.

Dr. **Ralph H. Müller**, Los Alamos Scientific Laboratory, New Mexico, and

Dr. L. H. **Lampitt**, Chief Chemist and Director of J. Lyons and Co. Ltd., England.

Papers

The Scientific Sessions have been divided on a broad basis of techniques, into nine sections:

1. Microchemical.
2. Biological.
3. Electrical.
4. Optical.
5. Radiochemical.
6. Organic complexes.
7. Reporting of results.
8. Adsorption and partition methods.
9. Miscellaneous techniques.

These sessions will be held in the rooms of the Examinations Schools, and two sessions will be run in parallel.

The papers dealing with the subjects under these headings will be issued in pre-print form before the Congress meets. English will be the official language of the Congress, and it is hoped that all papers will be submitted in English.

If an author finds it necessary to submit the paper in French or German, he must include summaries in each of the other two languages.

About 30 minutes will be allowed for each paper. Authors will not be asked to read their papers, but only to give a brief introduction so as to leave time for a full discussion.

Publication

The whole of the proceedings will be published, as soon as possible, after the Congress, in a special number or numbers, of "The Analyst".

Laboratory Demonstrations and Trade Exhibitions

During the Congress there will be in operation working demonstrations illustrating new techniques or special applications of older techniques in Analytical Chemistry. In addition to these, but quite separate from them, there will be a trade exhibition comprising apparatus and books.

The Laboratory Demonstrations and the Trade Exhibition will be open for inspection during the whole period of the Congress and members will be able to make their own arrangements to visit them.

Social

In addition to the Scientific Sessions there will be social functions and excursions to places of interest within reach of Oxford, and a special programme will be arranged for ladies not taking part in the Scientific Sessions.

Accommodation

Accommodation for men has been arranged at various Colleges, and full details will be set out on the application form to be sent to those intending to be present at the Congress. There will also be some accommodation for ladies at a few of these Colleges and fuller details will be given on the application form. While no guarantee can be given that accommodation will be reserved at the specific College named by applicants they will be accommodated, as far as possible, at the College of their preference.

Registration

The Registration fee for the Congress is £ 2 and this together with the cost of proposed excursions and any other costs will be set out on the application form.

Those who hope to attend the Congress are particularly requested to send notice to this effect, not later than 31st March, 1952, to the Honorary Secretary, R. C. Chirnside, Esq., F. R. I. C. Research Laboratories, The General Electric Co. Ltd. Wembley. England.

It is emphasised that this information is of a preliminary nature only to assist the Committee and implies no definite obligation on the part of those complying with the request.

SOCIETY OF PUBLIC ANALYSTS AND OTHER ANALYTICAL CHEMISTS

An Ordinary Meeting of the Scottish Section of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists was held at 7 p.m. on Friday, May 2nd, 1952, in the North British Hotel, Princes Street, Edinburgh. Mr. H. C. **Moir** presided and forty-two members and friends were present.

A lecture entitled *Chemistry and the Law* was given by J. K. **McLellan**, M.A., B.Sc., A.R.I.C. The lecture was illustrated by lantern slides and exhibits, and a discussion followed.

An Ordinary Meeting of the Society was held at 7 p.m., on Wednesday, May 7th, 1952, in the Meeting Room of The Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W.1. Dr. J. R. **Nicholls**, C.B.E., F.R.I.C. was in the Chair, and the following papers were presented and discussed:

A Routine Method for the Analysis of Table Jellies, by Miss E. M. **Chatt**, B.Sc., F.R.I.C.

A speedy routine method for the analysis of table jellies was presented, together with analytical data forming the basis of equations used to calculate the percentages of sucrose, invert sugar and glucose from the optical rotation and reducing power of clarified solutions.

The Determination of Oxalates in Fresh Plant Material, by C. J. L. **Baker**, A.R.I.C.

A method was described for the determination of total oxalates in plants by extraction with hydrochloric acid, precipitation of calcium oxalate from the deproteinised extract and determination by titration with potassium permanganate. Soluble oxalates are determined in a similar manner in an aqueous extract. The later stages are performed on a semi-micro scale and a number of determinations can be conveniently carried out simultaneously. The method is designed for use with fresh green plants, as loss of oxalate is found to occur on drying, but it can be applied to dry materials.

The Determination of Small Quantities of Ammonium Di- or Tri-ethanolamine Alginate in Rayon-Finishing Solutions and on Rayon Yarn, by E. G. **Brown**, A.M.C.T., F.R.I.C., and T. J. **Hayes**.

A method was presented for the absorptiometric determination of small concentrations of ammonium diethanolamine alginate or ammonium triethanolamine alginate in rayon-finishing liquids and on rayon yarn. The method is also applicable to sodium alginate solutions. It is based on the hydrolysis of alginic acid to furfural and subsequent reaction with Bials's reagent to give a greenish-blue colour, the absorption of which is measured on a suitable instrument, such as the Spekker absorptiometer. Alginic acid in concentrations up to 0.8 g per litre can be measured with satisfactory precision. A method for the extraction of alginates from rayon yarn was described.

Microchemistry Group

A Joint Meeting of the Microchemistry Group of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists with the Bristol and District Sections of the Chemical Society, the Royal Institute of Chemistry and the Society of Chemical Industry was held on Wednesday, April 23rd, 1952.

During the afternoon, well-attended visits were made to the chocolate and cocoa works of Messrs. J. S. Fry and Sons, Ltd., at Somerdale, and the University of Bristol Agricultural and Horticultural Research Station at Long Ashton.

Following tea at the above establishments, the respective parties of visitors were taken on a motor coach tour of the places of interest in and around Bristol.

At a scientific meeting held in the evening in the lecture theatre of the Chemical Department of Bristol University, a paper entitled *The Use of Cylinder Oxygen in the Organic Micro-determination of Nitrogen*, by H. SWIFT AND E. S. MORTON, was read by Mr. SWIFT. This was followed by an open discussion on *Standard Substances for Organic Micro-analysis*, which was introduced by Mr. G. H. OSBORN and in which representatives of users and manufacturers participated.

Physical Methods Group

The Thirty-seventh Ordinary Meeting of the Physical Methods Group of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists was held at 6 p.m. on Friday, May 16th, 1952, at the University College, Swansea. This was a joint meeting with the South Wales Section of the Royal Institute of Chemistry.

Dr. J. HASLAM was in the Chair and fifty-two members and visitors were present. The following papers on Ion Exchange Resins were presented and discussed:

The Theory of Ion Exchange, by Professor C. W. DAVIES, D.Sc., F.R.I.C.

The "strong" ion exchange resins are porous polyelectrolytes containing ions which exchange rapidly with ions of the same sign in an added solution. By using a column procedure such exchanges may be made quantitative. There are also "weak" exchangers, which absorb acid or alkali, and other special types are being developed.

The kinds of exchanger now commercially available were briefly described, and their characteristics and physical chemistry outlined.

The best-known uses of exchange resins are for (a) de-ionisation to give water of much lower electrolyte content than distilled water, and (b) the separation of closely similar substances, e.g. rare earths, amino-acids; in this field they have the selectivity of other chromatographic absorbents combined with a higher capacity; the factors exploited in such separation were summarised.

Other uses of interest in analysis include (i) quantitative exchange, e.g. of Na by H, followed by titration; (ii) separation of interfering ions, e.g. calcium and phosphate; (iii) collection and concentration of trace constituents; (iv) absorption of gases; (v) separation of large from small ions by a "molecular sieve" effect; (vi) separation of electrolytes from non-electrolytes.

Some Newer Applications and Techniques of Cation and Anion Exchange Resins in Chemical Analysis, by G. H. OSBORN, F.R.I.C., A.M.Inst.M.M.

The present state of knowledge regarding the use of ion-exchange resins in analysis was briefly reviewed and details were given of many new applications which had been developed in recent months in the laboratories of the author but which had not yet appeared in print.

The Determination of Individual Rare Earths by Radioactivation using Ion Exchange Separation, by F. W. CORNISH, Ph. D., A.R.I.C.

The method consists of comparing the neutron induced radioactivity of the rare earths in a sample with that of standards, the activity of both arising from the same total neutron bombardment in the Harwell Pile. After irradiation the sample is dissolved and after addition of carrier the rare earths are separated as a group, e.g. by precipitation as hydroxide, fluoride and oxalate. The separation of the individual rare earths is then carried out using a 115 cm × 0.6 cm column Zeokarb 225 with 0.23*M* citrate as elutrient at 100° C. The course of the separation is followed by studying the radioactivity of the eluate as a function of volume. Individual rare earths show up as peaks on a recorder chart and the activity of suitable portions of the collected fractions can be compared with that of known weights of the corresponding standard. Identification is confirmed by decay and energy measurements.

The Meeting was preceded by a visit to B.I.S.R.A. Research Laboratories, Sketty Hall, Swansea.

ANALYTICA CHIMICA ACTA

VOL. 6 (1952)

SUBJECT INDEX

Chr. = Chromatography — chromatographie — chromatographische Analyse
Col. = Nephelometric and colorimetric analysis — Nephélométrie et colorimétrie — nephelometrische und kolorimetrische Analyse
El. = Electrolysis — électrolyse — Elektrolyse
Grav. = Gravimetric analysis — gravimétrie — gravimetrische Analyse
Id. = Identification reactions — identification (réactions) — Identifizierungsreaktionen
M. = Miscellaneous — divers — Verschiedenes
Pol. = Polarography — polarographie — Polarographie
Pot. = Potentiometric, conductometric and amperometric analysis — potentiométrie, conductométrie et ampérométrie — potentiometrische, konduktometrische und amperometrische Analyse
Th.G. = Thermogravimetric analysis — analyse thermogravimétrique — thermogravimetrische Analyse
Vol. = Volumetric analysis — volumétrie — volumetrische Analyse

	Chr.	Col.	El.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Th.G.	Vol.
Acier		157 420				412				
Acridin(e)	267									
Adsorption indicator										333
Ag								553		
Al		363		412		412				316
Al (alliages) (alloys) (Legierungen)		420								
Amidon (pommes de terre)						270				
Amperometric titrations Ampérométrie Amperometrische Titrationen						553		553		327
As							379			
Ba					197					
Be		462								
Bi	360				488					
Book reviews						97 387				
Bromat(e)										309
Bromid(e) Bromures								553		208
Bücherbesprechungen						97 387				
Caféine Caffein(e)					112					
Cation	355									
Cd	360									
Charbons						442				
Chlorid(e) Chlorure								373 493 553		217
Co	360	173 278			485					
Communications						194 483 576				

	Chr.	Col.	El.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Th.G.	Vol.
Coulometric titrations Coulométrie Coulometrische Titration						542				
Cr		171						553		121 302
Cu	360 472	163 420 528		337 472		400		553	47	
Dehydration Deshydratation						42				
Diamant Diamond						510				
Eaux						259				
Electrophorèse Electrophoresis Elektrophorese	521									
Endpoint (Foulk-Bawden)						190				
Endpunktsbestimmung (Foulk & Bawden)						190				
Fe	360	363 420 534						553		296 324
Ferricyanid(e) Ferricyanure										311
Fluorimétrie Fluorimetric determinations Fluorimetrische Bestimmungen						84				
Hg	360				101					
Huiles minérales	476									
I										306
Indicateurs d'adsorption										333
Iodat(e)										307
Iodid(e) Iodure								190 553		333
Kartoffelstärke						270				
Kation	355									
Kohle						442				
La						351				
Li						340				
Livres, Revue						97 387				
Métaux blancs		420								420
Methyloxinate						389				
Mineral oils	476									
Mn		160 420								322
Mo		172 450			105					121
N									245	
Naphthidine Naphtidin(e)										226
Nb									81	
Ni	360	168 420								
Nitrat(e)										416
Nitrit(e)										326
Ölfraktionen	476									
Oxalat(e)										326
Oxinate						389				

	Chr.	Col.	El.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Th.G.	Vol.
P		163								
Pb	360	176 420						553		
Pb iodid(e) iodure						406				
Pd									250	
Peroxide Peroxyde										23 327
Point terminal (Foulk & Bawden)						190				
Polarograph(e)							567			
Potato-starch						270				
Re		142							138	
R$_F$	517									
S		28 452				506		553		
Sb							379			420
Semibituminous coals						442				
Si		162 420								
Stahl		157 420				412				
Stannométrie Stannometry Stannometrische-Best.										293
Steel		157 420				412				
Sulfat(e) Sulphate		28 126		126						126
Sulfoxyd(e) Sulphoxide										23
Ta									135	
Tc						96				
Th						351				
Theobromine					112					
Thiouracil	133									
Ti		7 149 174								
Tolyl-anthranilic acids Tolylanthraniliques, acides Tolylanthranilsäuren						1				
Triméthylamin(e) oxide oxyd(e)										438
Trocknung						42				
V		175 368 420						553		121 303 326
W		173								
Wasser, Analyse						259				
Water, analysis						259				
Weissmetallen		420								420
White metals		420								420
Zn		526								226
Zn, composés compounds Verbindungen						31				

ANALYTICA CHIMICA ACTA

Vol. 6 (1952)

AUTHOR INDEX

Adam, J. A., Booth, E., and Strickland, J. D. H., The determination of microgram amounts of beryllium using acetyl acetone 462

Anderson, J. R. A., and Lederer, M., Quantitative analysis by electro-chromatography on paper.
  I. The separation and gravimetric determination of copper 472

——, and Whitley, A., The determination of R_F values of metallic ions using diethyl ether as solvent 517

Aven, M., and Freiser, H., Use of butyl phosphate in steel analyses.
  I. Determination of aluminum 412

Banks, C. V., see Sprain, W. . . .

Barcia-Goyanes, C., see Govaerts J.

Barnard, D., and Hargrave, K. R., Analytical studies concerned with the reactions between organic peroxides and thio-ethers.
  III. Analysis of mixtures of peroxides and sulphoxides . . 23

Bartha, L. G., see Szabó, Z. G.

Beck, M., and Szabó, Z. G., The alkalimetric determination of aluminium 316

Belcher, R., and West, T. S., Trivalent manganese as an oxidimetric reagent 322

——, and ——, The gravimetric determination of copper as cuprous thiocyanate 337

Benfield, D. A., see Young, R. S.

Bernhart, D. N., see Smith, G. F.

Beydon, J., see Tribalat, S.

Boelhouwer, C., Van Riemsdijk, A. J., Van Steenis, J., and Waterman, H. I., Chromatographic analysis of mineral oils 476

Booth, E., see Adam, J. A.

Borrel, M., et Pâris, R. A., Domaines de précipitation et produits de solubilité de quelques oxinates et méthyloxinates métalliques 389

Braunsberg, H., and Osborn, S. B., Some general aspects of fluorimetric determinations . 84

Burriel-Martí, F., Ramírez-Muñoz, J., and Fernández-Caldas, E., Inhibiting effect of aluminium on the masking of barium by vanadate ions during analysis 197

Carlton, J. K., see West, P. W.

Champ, P., Fauconnier, P., et Duval, C., Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques.
  LXI. Dosage du palladium . 250

Collée, R., see Frenay, E.

Csányi, L., see Szábo, Z. G.

Dalen, E. van, see Van Dalen, E.

Delahay, P., Analysis of some electrochemical processes related to coulometric titrations at constant current 542

Desesa, M. A., and Rogers, L. B., Analytical application of the absorption spectra of the halide complexes of heavy metals.
  I. Spectrophotometric determination of iron with hydro-

chloric acid 534
Doan, U. M., et Duval, C., Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques.
LVII. Dosage du niobium . 81
LVIII. Dosage du tantale . . 135
Drommond, F. G., Rex, E. H., and Poe, C. F., A study of the murexide test for caffeine and theobromine 112
Duval, C., et Xuong, Nguyen Dat, Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques. LX. Dosage des dérivées de l'azote 245
——, see Champ, P.
——, see Doan, U. M.
——, see Marin, Y.
——, see Tribalat, S.
Fauconnier, P., see Champ, P.
Fernández-Caldas, E., see Burriel-Martí, F.
Freiser, H., see Aven, M.
Frenay, E., Collée, R., et Grodent, H., Dosage des divers composés du zinc (Zn métal, oxyde, sulfure, sulfate, silicate, ferrite et aluminate de zinc) présents dans les minerais zincifères 31
Frey, H., Titration von Sulfat bis zur maximalen Trübung. Semi-mikrobestimmung von Gesamtschwefel in vulkanisierten Gummimischungen . . . 28
——, Kritische Studie über die quantitative Bestimmung von Sulfat 126
Gamel Jr., C. M., and Smothers, W. J., Calorimetric determinations on semibituminous coals using differential thermal analysis 442
Goodall, R. R., and Mellor, N., Electrometric titration of chloride. An improved form of end-point half-cell containing a hydrogen: silver exchange resin 373
Govaerts, J., et Barcia-Goyanes, C., Dosage du chrome, du vanadium et du molybdène par la méthode des indicateurs radioactifs 121
Grodent, H., see Frenay, E.
Hargrave, K. R., see Barnard, D.
Hatchard, C. G., see Ovenston, T. C. J.
Hazel, J. F., see Santini, R.
Hering, H., Séparation quantitative de traces de lithium contenues dans le calcium . 340
Hjorth-Hansen, S., Méthode pour le dosage de l'oxyde de triméthylamine 438
Jaudon, E., see Rosotte, R.
Jean, M., Sur l'analyse spectrophotométrique et son application en analyse sidérurgique 157
——, Nouvelles réactions analytiques du cobalt. Application à l'analyse des aciers 278
Jungfleisch, M. L., see Tribalat, S.
Kies, H. L., Détermination du point terminal selon la méthode de Foulk et Bawden en cas de deux systèmes réversibles . . 190
Lederer, M., The partition chromatography of acridines . . . 267
——, Electro-chromatography inside filter paper.
II. Diffusion and its effect on electrophoretic separations 521
——, and Silberman, H., The separation of thiouracil and some of its alkyl homologues by paper chromatography . . 133
——, and Ward, F. L., The oxidation of the tolyl-anthranilic acids 1
——, and ——, Paper electro-chromatography of inorganic substances 355
——, see Anderson, J. R. A.
Lemoine, A., Dosage colorimétrique du cuivre dans les aciers par l'acide rubéanique. . . . 528
Longacre, L. A., see West, P. W.
Lyons, T. G., see West, P. W.
McCoy, J. W., Some applications of ion exchange to water analysis 259
McNabb, W. M., see Santini, R.
Mannelli, G., et Rossi, M. L., Sur les indicateurs d'absorption. IV 333
Marin, Y., et Duval, C., Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques.
LVI. Dosage du cuivre . . . 47
Mellor, N., see Goodall, R. R.
Milner, G. W. C., The use of naphthidine as indicator in the determination of zinc in metallurgical analysis 226
——, and Nall, W. R., The microchemical analysis of ferrous and non-ferrous alloys . 420
de Miranda, H., A microscopical

method for the determination of potato-starch in flour . . . 270
Nall, W. R., see Milner, G. W. C.
Osborn, S. B., see Braunsberg, H.
Ovenston, T. C. J., Parker, C. A., and Hatchard, C. G., The use of chromotropic acid for the determination of traces of titanium 7
Pamm, I., see Tribalat, S.
Pâris, R. A., see Borrel, M.
Parker, C. A., see Ovenston, T. C. J.
Parks, T. D., Applications of amperometric titrations to microanalysis 553
Parsons, J. S., and Yoe, J. H., Mercurimetric determination of chloride with diphenylcarbazide disodium disulfonate as an indicator 217
Poe, C. F., see Drommond, F. G.
Polson, D. S. C., and Strickland, J. D. H., The determination of microgram amounts of sulphur in nitrate or chloride solutions 452
Radhakrishna, P., Séparation du thorium et du lanthane par échange ionique 351
Ramírez-Muñoz, J., see Burriel-Martí, F.
Rex, E. H., see Drommond, F. G.
Reynolds, C. F., The construction and testing of a MacAleavy type polarograph 567
Riemsdijk, A. J. van, see Van Riemsdijk, A. J.
Riet, B. van 't, see van 't Riet, B.
Rogers, L. B., see Desesa, M. A.
Rosotte, R., et Jaudon, E., Dosage colorimétrique du titane dans les aciers en présence de vanadium par l'acide chromotropique 149
Rossi, M. L., see Mannelli, G.
Rush, R. M., see Yoe, J. H.
Santini, R., Hazel, J. F., and McNabb, W. M., Spectrophotometric determination of vanadium based on the absorption properties of the blue vanadyl ion 368
Senise, P., see West, P. W.
Silberman, H., see Lederer, M.
Simpson, H. R., see Young, R. S.
Smith, G. F., Bernhart, D. N. and Wiederkehr, V. R., Desiccator data 42
Smothers, W. J., see Gamel, Jr., C. M.
Spicer, G. S., and Strickland, J. D. H., The determination of microgram amounts of chloride in nitrate solutions. 493
Sprain, W., and Banks, C. V., Spectrophotometric determination of aluminum and iron in calcium 363
Steenis, J. van, see Van Steenis, J.
Stefanović, G., and Stefanović, M., Gasparini's method for the determination of sulphur in organic substances by electro-oxidation 506
Stefanović, M., see Stefanović, G.
Strickland, J. D. H., see Adam, J. A.
——, see Polson, D. S. C.
——, see Spicer, G. S.
Sugár, E., see Szabó, Z. G.
Szabó, Z. G., and Bartha, L. G., The alkalimetric determination of nitrate ion by means of a copper-catalysed reduction 416
——, and Csányi, L., On the iodometric determination of the bromide ion 197
——, and Sugár, E., Stannometry. Volumetric determination of iron(III), vanadate, dichromate, iodate, bromate, ferricyanide ions and iodine . . . 293
——, see Beck, M.
Tribalat, S., et Beydon, J., Isolement du technétium 96
——, et Duval, C., Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques.
LIX. Dosage du rhénium . . 138
——, Pamm, I., et Jungfleisch, M. L., Dosage colorimétrique du rhénium dans les produits naturels 142
Van Dalen, E., und Van 't Riet, B., Der Nachweis von Quecksilber(II) mit Cuprojodid . . 101
Van Riemsdijk, A. J., see Boelhouwer, C.
Van 't Riet, see Van Dalen, E.
Van Steenis, J., see Boelhouwer, C.
Vioque-Pizarro, A., Analytische Anwendungen des Gossypols. II. Seine Verwendung zum Nachweis von Molybdän (VI) 105
Vivarelli, S., The effect of ionic

strength on polarographic half-wave potentials of the anodic waves of the arsenite and antimonite ions 379
WARD, F. L., see LEDERER, M.
WATERMAN, H. I., see BOELHOUWER, C.
WEST, P. W., AND CARLTON, J. K., The extraction of lead iodide by methyl *iso*-propyl ketone 406
——, AND LONGACRE, L. A., A spot test for cobalt based on catalytic effect 485
——, LYONS, T. G., AND CARLTON, J. K., An extraction procedure for the isolation of copper . 400
——, SENISE, P., AND CARLTON, J. K., Extraction of bismuth iodide complexes as a spot test for bismuth 488
WEST, T. S., see BELCHER, R.
WHITLEY, A., see ANDERSON, J. R. A.
WIEDERKEHR, V. R., see SMITH, G. F.
WILL, F., see YOE, J. H.
XUONG, NGUYEN DAT, see DUVAL, C.
YOE, J. H., AND RUSH, R. M., A new colorimetric reagent for zinc 526
——, AND WILL, F., A new colorimetric reagent for molybdenum 450
——, see PARSONS, J. S.
YOUNG, R. S., SIMPSON, H. R., AND BENFIELD, D. A., Determination of diamond 510

BOOK REVIEWS

G. CHARLOT, D. BÉZIER ET R. GAUGUIN, *Analyse qualitative rapide des cations* 97
FRIEDRICH CRAMER, *Papierchromatographie* 388
W. FRESENIUS UND G. JANDER, *Handbuch der analytischen Chemie*, 3. Teil, Band VII a. 387
O.H. MULLER, *The Polarographic Method of Analysis* 98
WALTER REPPE, *Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen* 98
K. VAN NES AND H. A. VAN WESTEN, *Aspects of the constitution of mineral oils* 98
C. J. VAN NIEUWENBURG EN J. W. L. VAN LIGTEN, *Kwalitatieve Chemische Analyse*, 3rd edition tion 388
KURT G. WAGNER, *Autoren-Namen als chemische Begriffe* 387
E. WIBERG, *Die chemische Affinität* 100

COMMUNICATIONS

International Congress on Analytical Chemistry, 1952 576
Kommission für mikrochemische Methoden in der I.U.P.A.C. . . 194
Society of Public Analysts and other Analytical Chemists . . 483, 578